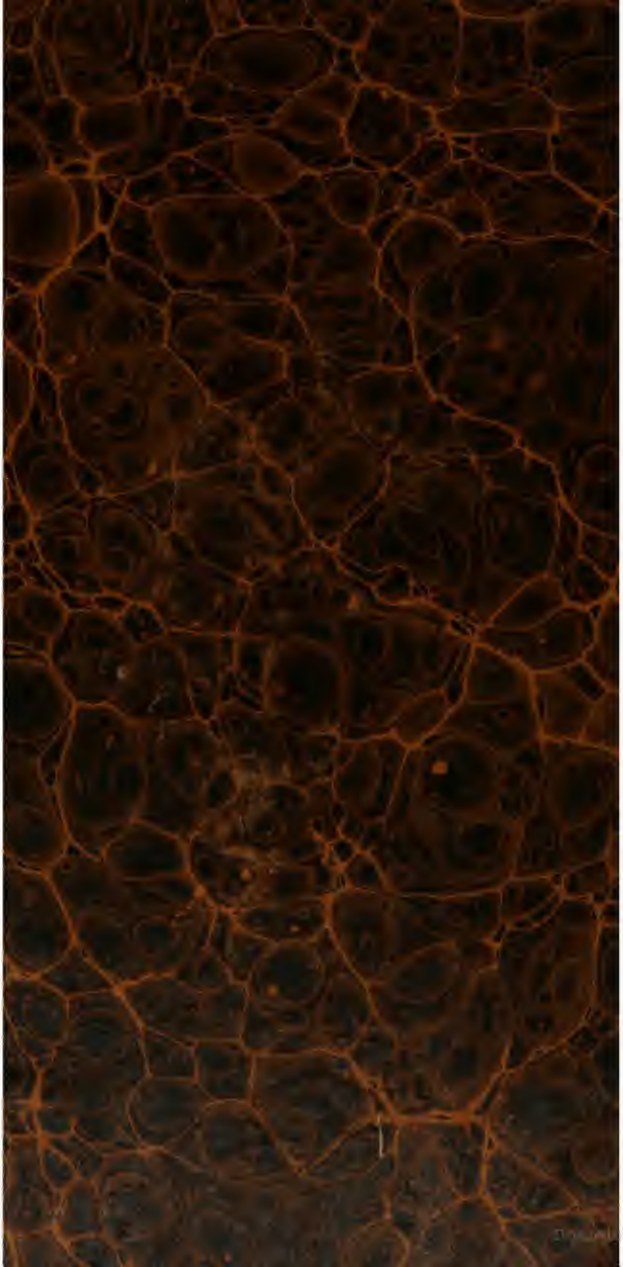
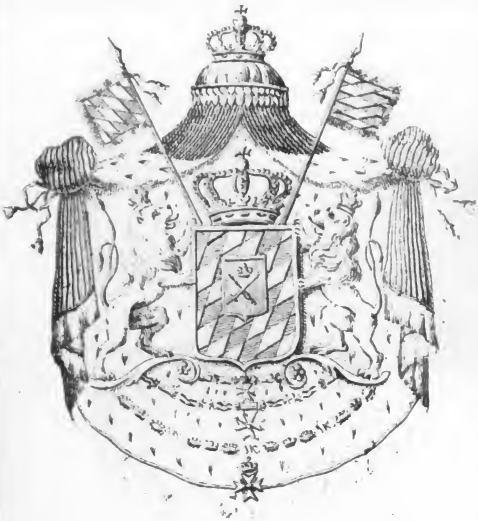


Chem.
Schweigger (J.S.C.)
Chem. 284-65



BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Digitized by Google

Digitized by Google

BAYERISCHE
STAATS-
BIBLIOTHEK
MÜNCHEN

Digitized by Google

Journal

für

Chemie und Physik

in Verbindung

mit

mehreren Gelehrten

herausgegeben

vom

Dr. *Fr. W. Schweigger-Seidel*,

aufserordentlichem Professor der Medicin auf der Universität zu Halle.

LXV. Band.

(Der dritten Reihe fünfter Band.)

Mit einer Steindrucktafel.

Halle,

bei Eduard Anton.

1832.

Digitized by Google

Neues Jahrbuch

der

Chemie und Physik.

Eine wissenschaftliche Zeitschrift

des

pharmaceutischen Instituts zu Halle.

Unter besonderer Mitwirkung

der

HH. Bischof, Duflos, Elsner, H. Erdmann, Glocker, Goebel, Karsten, Kersten, Marx, Nöggerath, Ohm, Reichenbach, Sack, Schübler, Schweigger, Unverdorben, Wackenroder und *Weisse,*

herausgegeben

vom

Dr. *Fr. W. Schweigger-Seidel,*

auſserordentlichem Professor der Medicin auf der Universität zu Halle.

Fünfter Band.

(1832. Band II.)

Mit einer Steindrucktafel.

Halle,

bei Eduard Anton.

1832.

Digitized by Google

BAYERISCHE
STAATS-
BIBLIOTHEK
MUENCHEN

Digitized by Google

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MUENCHEN

Inhaltsanzeige.

Erstes und zweites Heft.

Mineralwasser S. 1—47.

Chemische Analyse des Liebensteiner Mineralwassers, nebst einigen anderen auf diese Mineralquelle sich beziehenden Untersuchungen, vom Prof. Dr. *H. Wackenroder* zu Jena S. 1—47.

Geschichtliches 1. Frühere Analysen 3. Topographische und geognostische Bemerkungen 4. Freiwilliger Niederschlag 9. Physikalische Eigenschaften des Wassers aus der Trinkquelle 9. Qualitative Prüfung des frischen 10, und des gekochten Wassers 12, der auflöslichen Salze 13 und der unauflöslichen erdigen Bestandtheile desselben 14. Quantitative Bestimmung der freien und lose gebundenen Kohlensäure 15. Weisser Bleiniederschlag durch mit Schwefelbaryum verunreinigten Aetzbaryt 17. Analyse der fixen Bestandtheile 19, der löslichen Salze 21. Bestimmung des Kali- und Natrongehaltes 23. Resultate 29. Analyse des unauflöslichen Rückstandes 31. Resultate 36. Tabellarische Zusammenstellung der Gesammtresultate 38. Chemische Untersuchung des Quellwassers aus dem Erdfalle von Liebenstein 39, und drei verschiedener Dolomitsorten aus dieser Gegend 41, 42, 46, 47, aus deren Zersetzung diese Mineralwasser sehr wahrscheinlich entstanden seyn werden 47.

Physische Geographie und Meteorologie S. 48—61.

1. *Ueber die Declination der Magnetnadel zu Cracau*, vom Dr. *Max Weisse* S. 48—55.
2. *Vermischte meteorologische Notizen*, vom Prof. *G. Schübler* in Tübingen S. 56—61. (Fortsetzung von B. IV. S. 355—357.)

II. *Temperatur des Bodensees, Ueberfrieren desselben, Dicke seines Eises* S. 56—58.

III. *Feuchtigkeit und Trockenheit der Luft* S. 58—61.
Hygrometer- und Psychrometer-Beobachtungen.

Mangan- und Chlorverbindungen S. 62—68.

1. *Ueber Mangansäure, Uebermangansäure, Ueberchlorsäure und die Salze dieser Säuren*, von *E. Mitscherlich* S. 62—75. (Taf. I. Fig. 1—6.)

Geschichtliches 62. Wirkung des Kalis auf das Manganhyperoxyd 63 und Bildung von Mangansäure und Uebermangansäure dabei 64. Mangansaures Kali wird durch Wasser in übermangansaures und Hyperoxyd, die Uebermangansäure in mässiger Wärme vollständig in Hyperoxyd und Sauerstoff zerlegt 65. Zusammensetzung des mangansauren Kalis, der Mangansäure 66

Digitized by Google

und des Manganhyperoxydhydrats 66, welches letztere hierbei stets oxydfrei erhalten wird 67. Mit schwefeliger Säure liefert auch dieses stets schwefelsäurehaltige Unterschwefelsäure *ebend.* Formen des mangansauren Kalis, welches mit dem schwefelsauren, selensauren und chromsauren isomorph (Fig. 3.) 67. Mangansaures Natron und mangansaurer Baryt 68. Manganhyperoxydkali 68. Mineralisches Chamäleon 69. Uebermangansaures Kali 68 und dessen Zusammensetzung 69. Uebermangansaures Silberoxyd und Darstellung anderer übermangansaurer Salze mit demselben 70. Darstellung der Uebermangansäure 71. Giebt noch leichter Sauerstoff ab, als selbst das oxydirte Wasser *ebend.* Verhalten des übermangansauren Ammoniaks 71. Analyse der Ueberchlorsäure und des überchlorsauren Kalis 72. Ueberchlorsaure Salze 64. Isomorphe Krystallformen der überchlorsauren und übermangansauren Kali- und Ammoniak- (Fig. 1 u. 2.) 74 Silberoxyd- (Fig. 5 u. 6.) und Barytsalze Fig. 4.) 75. Ueber die merkwürdige Analogie dieser Formen mit einigen wasserleeren schwefelsauren Salzen und über den Isomorphismus der Körper überhaupt 75.

2. *Ueber die Zusammensetzung der niederen Oxydationsstufen des Chlors*, von *Soubeiran* S. 76—87.

Chloroxydul (Euchlorine) ist blos ein Gemenge von Chlor und Chloroxyd 76, welches letztere nur 2 M. G. Sauerstoff enthält 77, während die isolirt nicht darstellbare chlorige Säure der sogenannten Chloralkalien 77 auf 2 M. G. Chlor 3 M. G. Sauerstoff enthält 80. Beweise für die Existenz derselben, hergenommen von den Oxydationswirkungen 78 und der entfärbenden Kraft der Chloralkalien, so wie von der Präexistenz von Chlormetallen in denselben 79. Verhalten der chlorigsauren Alkalien in der Wärme 81.

3. *Ueber die Schwefelchloride*, von *J. Dumas* S. 81—85.

Einfach- 82 und Doppeltchlorschwefel 83. Verbindungen mit Ammoniak und mit Phosphorwasserstoff 83. 85.

Kohlenstoffverbindungen S. 86—109.

Zusammenstellung einiger neuerer Erfahrungen über mehrere, theils neue, theils bereits bekannte Kohlenstoffverbindungen, von *Ad. Duflos* S. 86—109.

I. *Naphthalin- und Schwefelnaphthalinsäure* S. 86—88.

Zusammensetzung der Schwefelweinsäure 88.

II. *Paraffin* S. 88—89.

Eine isomerische Modification des ölbildenden Gases 89.

III. *Terpentinöl-Kampher* S. 89—90.

Eigenthümlicher Kohlenwasserstoff (C^2 H^3) mit Salzsäure.

IV. *Essiggeist* S. 90—92.

Eigenschaften 91. Verbindung desselben mit Chlor 92.

V. *Oel des ölbildenden Gases* S. 92—94.

Im vollkommen reinen Zustande 93 wahrscheinlich Verbindung eines eigenthümlichen Chlorkohlenstoffs mit salzsaurem ölbildendem Gase 94.

VI. *Schwerer Salzäther* S. 94—95.

VII. *Chloral* S. 95—100.

Gewonnen durch Zersetzung des Alkohols mittelst Chlor 96. Apparat zur Sättigung von Flüssigkeiten mit Gasen *ebend. Anm.*

Digitized by Google

Verhalten, insbesondere das zum Wasser als merkwürdig hervorzuheben 98. 99. (vgl. 102). Zusammensetzung 100, liefert Ameisensäure bei Zersetzung durch Alkalilösungen 100 (vgl. 101).

VIII. *Flüssiger Chlorkohlenstoff* S. 100—102.

Verschieden von *Faraday's*, auf verschiedenen Wegen zu gewinnen 100. Verhalten und Zusammensetzung 101.

IX. *Durch Wasser verändertes Chloral* S. 102—103.

Vielleicht analog der Umwandlung von Asparagin in asparaginsaures Ammoniak u. s. w. durch Wasserbindung; zeigt ein Verhalten, welches an die merkwürdigen Umänderungen der Cyanursäure erinnert.

X. *Chlor und Aether* S. 103—104.

Liefert durch wechselseitige Einwirkung einen wahrscheinlich neuen Chlorkohlenstoff.

XI. *Chloräther* (*Soubeiran's*) S. 104—105.

Nach *Soubeiran* durch Destillation von Weingeist mit Chlorkalk erhalten, wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Producte 104. Verhalten des Chloroxydgases zum Alkohol 105.

XII. *Ameisensäure* S. 106—109.

Gebildet durch Zersetzung von Blausäure 106. Verhalten zum Quecksilberoxyde 108. 109. (vgl. *Göbel* im folg. Heft S. 154 ff.) (Die mit 3 Aeq. Wasser verbunden mit dem ameisensauren Ammoniak übereinstimmend in Hinsicht auf stöchiometrische Zusammensetzung 107) durch ätzende Alkalien 106 und Säuren 107. Verhalten salzsäurehaltiger Ameisensäure zum Quecksilberoxyd 108 und vermeintliche Berichtigung einer irrigen Angabe in dieser Beziehung 109. (Vgl. S. 154.) Cyanquecksilber liefert beim Erhitzen gleichfalls Ameisensäure 109. Verhalten des ameisensauren Ammoniaks *ebend.* (vgl. S. 112.)

Correspondenznachrichten und andere vermischte Notizen S. 110—115.

1. *Vorläufige Notiz über ein neues Mineral*, von *H. L. Sack* S. 110.

2. *Anzeige, den Verkauf eines merkwürdigen molybdänhaltigen Meteoreisens betreffend*, vom Inspector *F. Apel* S. 111.

3. *Bemerkungen über die Bereitung des Cyanquecksilbers*, von *Ad. Duflos* S. 112—115.

Prüfung der Methode, von *Desfosses* in quantitativer Beziehung 113. Reduction von Quecksilber bei Anwendung von $3\frac{1}{2}$ M. G. 112, oder auch nur 3 M. G. schwefelsauren Quecksilberoxydes auf 1 M. G. Kaliumeisencyanür 113, oder Baryumeisencyanür, so wie beim Erhitzen von $3\frac{1}{2}$ Th. des letztern mit 5 Th. Quecksilberoxyd 114, theilweise durch Erzeugung von Ameisensäure 113, und Reduction von Quecksilberoxyd 115 durch das gebildete Eisenoxydul 115. Reichliche Gewinnung von ameisensaurem Baryt 115. Baryumeisencyanür am besten zur Darstellung des Cyanquecksilbers geeignet 114. (Vgl. S. 285.)

4. *Ueber die gewaltige, durch Elektricität zu erregende, magnetische Kraft* S. 115—122.

Gewaltige Elektromagnete der Americaner *Henry* und *Ten Eyck*, des Engländers *Marsh* 117 *Anm.* und *Albert's* in Frankfurt a. M., deren Kraft zum Theil bis zu mehreren Tausend Pfun-

Digitized by Google

den erhöht werden konnte 118, durch Anwendung des Princips von *Schweigger's* Multiplicator 116, und *Ohm's* Theorie der elektrischen Leitung entsprechend 117. 121. Ueber die Möglichkeit, diese Kraft als Maschinen-Triebkraft anzuwenden *ebend. Anm.* Nebenbemerkungen, die Ursache der grossen Kraftvermehrung 118 und die blitzesschnelle Umkehrung der Polarität bei diesen Versuchen, wozu *Pohl's* Gyrotrop sich gut eignet 119, so wie den Unterschied betreffend, welchen die einfache Kette und die Batterie dabei zeigte 120. *Albert's* verbesserter *Nörrenberg*'ischer Schleifenmultiplicator zu diesen Versuchen besonders zu empfehlen 121. Klingende Multiplicatoren 122.

5. *Magnetische Temperaturgrenzen* S. 122.

Auch *Mangan* magnetisch bei 20 bis — 50° C.

Anhang S. 123—128.

Gelehrte Gesellschaften. — 1. *Extrait du Programme de la Société Hollandaise des Sciences à Harlem pour l'Année*, 1832. S. 123—127. (Fortsetzung folgt.)

2. *Allgemeine Versammlung der Naturforscher und Aerzte Deutschlands* 1832. S. 128.

Drittes Heft.

Zur Elektricitätslehre S. 129—147.

Ueber eine verkannte Eigenschaft der gebundenen Elektricität, von *G. S. Ohm* S. 129—147.

Vertheilung der Elektricität in der Wirkung eines elektrisirten Körpers unterworfenen isolirten Leitern, nach *Pfaff's* Beobachtungen 129, verglichen mit *de Luc's* früheren Angaben 133. Des letztern Ansicht begründender Hauptversuch 134. Versuche des Verfassers zur Beleuchtung dieses Gegenstandes 138, welche den Ausspruch *de Luc's*, dass die in Körpern gebundenen Elektricitäten, eben so gut wie die freien, anziehend und abstossend auf einander wirken, ausser Zweifel setzen 141. Nur ihr Propagationsvermögen, keineswegs aber die andere Körper zur Bewegung bestimmende Kraft hat die Elektricität im gebundenen Zustande verloren 142. Ueber einige beachtungswerthe Modificationen der Erscheinungen bei verschiedener relativer Stellung der im Conflicte befindlichen Leiter *ebend.*, mit Rücksicht auf einige, gegen *de Luc's* Ansicht gemachte, Einwendungen 143 (136). Würdigung der geistreichen und tief in das Wesen der Elektricität eingreifenden Arbeiten *de Luc's* 147.

Akustik S. 148—154.

Eine neue Art Klangfiguren hervorzubringen, vom Prof. *Marx* in Braunschweig S. 148—154.

Auf zarten Membranen von Gummi elasticum 149. Deren Zubereitung *ebend.* Apparat zur Tonerzeugung (*Aeoline*) 150. 151. und zur Hervorbringung von Klangfiguren auf den tönenden Membranen 152. Abweichende Form dieser Figuren, deren Bildung man ganz in seiner Gewalt hat, was deren Studium im hohen Grade erleichtert *ebend.* Andere Membranen eignen sich

Digitized by Google

nicht dazu, obwohl feines Papier zur gleichzeitigen Darstellung der Resonanzfiguren passt 154.

Zur organischen Chemie S. 154—175.

1. *Ueber das Verhalten der Ameisensäure zu den Quecksilberoxyden*, von *F. Göbel* in Dorpat S. 154—165.

Hauptsätze der Erfahrungen des Verfassers, als Entgegnung auf *Liebig's* Widersprüche gegen dieselben 155. Verhalten der Ameisensäure zum Quecksilberoxyde, sowie Bedingungen, unter welchen sich ameisensaures Quecksilberoxydul durch Wechselwirkung derselben erzeugt und Erscheinungen dabei 156. Schema zum leichtern Ueberblicke derselben 157. Weitere Zersetzungen *ebend.* Ameisensaures Quecksilberoxyd, obwohl nur in flüssiger Form darstellbar 158. Verhalten des ameisensauren Quecksilberoxyduls 159. Schema zur Versinnlichung der Zersetzungs-Erscheinungen 161. Analyse desselben 162. Ameisensaures Silberoxyd 164.

2. *Ueber den rothen Farbestoff in den Blumenblättern und in einigen anderen Pflanzentheilen*, von *L. Elsner* S. 165—175.

Isolirung des rothen Farbestoffs und Verhalten desselben 166. 167. Nachweisung der Identität desselben (bei mannigfachen Modificationen) in Blumen von Pflanzengattungen aus den verschiedenartigsten Familien 168., so wie in Bracteen und Blättern 172, in Fruchthäuten 173 und vom Herbste gerötheten Pflanzentheilen 174. Winke zur technischen Benützung dieser Farbestoffe *ebend.*

Anhang S. 175—180.

Gelehrte Gesellschaften. — Extrait du Programme de la Société Hollandaise des sciences à Harlem, pour l'année 1832. S. 175—180. (Fotsetzung von S. 123 ff.)

Viertes Heft.

Zur organischen Chemie S. 181—232.

1. *Untersuchung der Giftmasse, womit die Africaner ihre Pfeile überziehen; ein Beitrag zur nähern Kenntniss der Pfeilgifte*, von *H. Erdmann* in Berlin S. 181—208.

Physisches 182 und chemisches Verhalten dieses Pfeilgifts im Allgemeinen 183. Tödtliche Wirkung des im Wasser löslichen Theiles 185, während der unlösliche wirkungslos ist 201. Fixe Natur des giftigen Stoffes, insofern derselbe weder mit Wasser 187 noch mit Alkohol zu verflüchtigen 189. Chemisches Verhalten des geistigen Giftauszuges 190 und tödtliche Wirkung desselben 191, während der ungelöste Rückstand sich indifferent verhielt 193. Auch in Verbindung mit Essigsäure ist der giftige Stoff nicht flüchtig 194. Verhalten der essigsauren Lösung 195 und tödtliche Wirkung derselben, während der ungelöste Rückstand indifferent 196. Erfolglose Versuche, ein Alkaloid daraus abzuscheiden 197. Das wirksame Princip scheint vielmehr ein (Stickstoff haltiger) unkrystallisirbarer Extractivstoff zu seyn 198, welcher durch Bleizucker theilweise fällbar 199 und wahrscheinlich animalischer Natur ist 200. Feuerbeständige Bestandtheile 201. Zusammenstellung der analy-

Digitized by Google

tischen Resultate 202 und Folgerungen daraus 203. Durch gewöhnliche äussere Einflüsse wird das Gift nicht auffallend verändert *ebend.* Durch Behandlung mit Chlorwasser 204 und Chlorgas aber leicht unwirksam gemacht 205. Nachträgliche Bemerkungen über den Ursprung und die Zubereitung dieses Pfeilgiftes, dessen Hauptingredienz Schlangengift seyn soll, nach *Lichtenstein* 206.

2. *Chemische Untersuchung des Blutes von Cholerakranken*, von *Th. Thomson* S. 208—220.

Specifisches Gewicht des Blutwassers und Coagulatios-Erscheinungen bei den verschiedenen untersuchten Blutproben 210. Auffallendes Uebergewicht des Cruorgehalts im Cholerablute 211. Uebergewicht des Eiweisstoffs 212 und etwas verminderter Salzgehalt im Serum 214. Auffallendes Uebergewicht des albuminosen Farbestoffs und geringe Menge des Faserstoffs im Cruor des Cholerablutes 215. Zusammensetzung des Cholerablutes verglichen mit der des gesunden 216. Folgerungen und Winke über Natur und Heilung der Cholera durch Galvanismus 219.

3. *Denkschrift über die Gummiarten*, von *R. T. Guerin* S. 220—232.

Ueber Classification organischer Grundstoffe überhaupt und Charakteristik der Gattung *Gummi* 221, und ihrer drei Arten: — I. *Arabin* oder im kalten Wasser lösliches Gummi 222. Verhalten 223 und Zusammensetzung 224. Hauptbestandtheil des arabischen und Senegalgummi 225 und des Leinsamenschleims 226. — II. *Bassorin*, im kalten und heissen Wasser unlösliches, darin nur aufschwellendes Gummi 228. Zusammensetzung 229. Verbunden mit Arabin im Bassora- und im Traganthgummi *ebend.*, welches letztere zugleich, durch Mikroskop und Iodin deutlich nachweisbare, Stärkemehlkörner enthält 229. — III. *Cerasin*, im kalten Wasser unlösliches, nur aufschwellendes, durch Kochen in lösliches Arabin umwandelbares Gummi 230. Ist lediglich eine isomerische (durch klimatische Verhältnisse bedingte) Modification des Arabins 231 und Hauptbestandtheil des Kirsch-231, Aprikosen-, Pflaumen-, Pfirsich- und Mandelgummi's 232.

Notizen S. 233—238.

Vermischte chemische Bemerkungen, von *Ad. Duflos* S. 233—238.

I. *Baryumeisencyanür und Doppelverbindung desselben mit Kaliumeisencyanür* S. 233—235.

Bei Wechselzerlegung von Chlorbaryum mit Kaliumeisencyanür erzeugt.

II. *Cyanquecksilber* S. 235—236.

Ueber dessen Bereitung mit Baryum- und Bleieisencyanür.

III. *Chlorbaryum* S. 236.

Darstellung durch Glühen eines Gemenges von Schwerspath, Kohle und Chlorcalcium.

IV. *Schwefelmilch* S. 236—237.

Als Nebenproduct bei vorgenannter Operation gewonnen.

V. *Antimonschwefeliges Schwefelnatrium* S. 237.

Gleichfalls als Nebenproduct dabei zu gewinnen.

VI. *Schwefelcyankalium* S. 236—238.

Durch Zerlegung des Cyanquecksilbers mit Dreifach-Schwefelkalium.

Digitized by Google

Anhang S. 238—244.

Gelehrte Gesellschaften. — Nachträge zu dem Extrait du programme de la Société Hollandaise des Sciences à Harlem pour l'Année 1832. S. 238—244. (Vgl. S. 123 ff. u. 175 ff.)

Fünftes Heft.

Metalle S. 245—247.

1. *Schwefelzink, als Sinterbildung in einem alten Bergwerke;* geschichtlich, mineralogisch und chemisch untersucht, vom Dr. *J. Nöggerath* und Dr. *G. Bischof* S. 245—258.

Bergwerksgeschichtliche Notizen über den Fundort bei *Bennerscheid* im Siegkreise 245 und nähere Umstände des Fundes 248; bildete Incrustationen auf einer wohl aus dem 13ten Jahrhunderte stammenden Haspelvorrichtung und anderm Holzwerke 249. Mineralogische Beschreibung 251. Qualitative 252 und quantitative chemische Analyse 253. Muthmassliche Bildung 256, analog dem Schwefeleisen aus dem schwefelsauren Salze durch die reducirende Wirkung organischer Substanzen 258.

2. *Beschreibung der russischen Methode das Platin hämmerbar zu machen*, von *W. Marshal* S. 259—261.

Eine Abkürzung des *Wollaston*'schen Verfahrens.

3. *Ueber Fällung des Platinchlorids durch Kalkwasser unter dem Einflusse des Lichtes*, von *J. F. W. Herschel* S. 262—263.

Gelingt nur im hellsten Sonnenschein und namentlich im violetten Licht, aber weder im rothen, noch gelben 262. Der Niederschlag ist Platinoxyd- (platinsaurer) Kalk 263. Analoges (platinsaures) Silberoxydsalz *ebend.*

4. *Ueber den Purpur des Cassius*, von *Gay-Lussac* S. 263-265.

Nach *Mercadieu's* Vorgange durch Behandlung von Legirungen aus Gold, Zinn und Silber mit Salpetersäure dargestellt 263, erscheint der Goldpurpur dem Verfasser als eine Verbindung oder ein inniges Gemenge von metallischem Golde mit Zinnoxydhydrat 264 und ist im Ammoniak unlöslich 265.

Nachschrift des Herausgebers S. 265—270.

Neueste Verhandlungen über die Zusammensetzung des Goldpurpurs von *Berzelius*, *Buisson*, *Robiquet* 265 und *Fuchs*, dessen neuentdecktes Zinnsesquioxyd 266 mit Goldlösung unmittelbar, und wie es scheint allein, reinen (von metallischem Golde freien) Goldpurpur d. h. neutrales (auch wohl saures) zinnsaures Goldoxydul liefert 267. Beachtenswerthes Verhalten erhitzter Zinnchlorürlösung zum Eisenoxyd und Manganoxyde, wobei Zinnsesquioxyd sich bildet 269, (beim Manganhyperoxyd unter Salzsäure-, aber nicht Chlor-Entwickelung) 270, so wie zum Kupferoxyde *ebend.*

Zur Meteorologie S. 270—278.

1. *Vermischte meteorologische Notizen*, vom Prof. *G. Schübler* S. 270—277. (Fortsetzung von S. 56—61.)

IV. *Feuerkugeln* S. 270—271.

In Würtemberg und der Schweiz im J. 1830.

V. *Erderschütterungen* S. 271—274.

In Würtemberg 1830.

Digitized by Google

VI. *Verspätung der Vegetation durch höhere Lage der Gegenden* S. 274—277. (Hierzu Taf. I.)

Vergleichung einiger Orte Würtembergs in dieser Beziehung 275. Reihenfolge der wichtigeren periodisch wiederkehrenden Erscheinungen des Thier- und Pflanzenreichs in den verschiedenen Jahreszeiten, nach Beobachtungen im J. 1830 zusammengestellt 276.

2. *Meteorologische Beobachtungen, nach dem Aufrufe der Königl. Societät in Edinburgh auf der Cracauer Sternwarte den 17. Jul. 1832 von Stunde zu Stunde angestellt*, vom Prof. Dr. *Max Weisse* S. 278.

Zur organischen Chemie S. 279—297.

1. *Ueber Essigsäure-Erzeugung* S. 279—294.

Preisfragen der *Société de Pharmacie* zu Paris über diesen Gegenstand 279. Bericht über drei der eingegangenen Beantwortungsversuche 281 ff. bezeichnet: Abhandlung No. 2., deren Verf. geradezu läugnet und durch Versuche zu widerlegen sucht, dass die Essigsäure sich auf Kosten des Alkohols bilde 281; eben so wenig gehe der Sauerstoff der atmosphärischen Luft bei Bildung der Essigsäure in dieselbe mit ein 284, und bei *Döbereiner's* Versuchen mit Platin, so wie bei anderen oxydirenden Einflüssen auf den Alkohol, werde nur Ameisensäure, nicht aber Essigsäure gebildet 285. Ansichten des Verfassers über das Verhältniss der Zucker-, Weingeist- und Essig-Gährung zu einander 286. — Abhandlung No. 4., deren Verfasser die von *Berzelius* über diesen Gegenstand ausgesprochene Ansicht theilt und durch wiederholte Versuche zu unterstützen sucht 288. Ueber die Essigsäureerzeugung in anderen Substanzen als Alkohol *ebend.* insbesondere in der Milch 289. Ueber *Scheele's* widersprechende Erfahrungen in letzterer Beziehung *ebend. Anm.* Allgemeine Schlussfolgerungen 290. Substanzen, welche ohne vorgängige geistige Gährung in die saure übergehen, dabei aber anstatt Essig- vielmehr Milchsäure zu liefern scheinen 291. — Abhandlung No. 5., deren Verfasser durch Versuche nachweist, dass die Säuerung des Weins allerdings vom atmosphärischen Sauerstoffe bedingt werde 293, und der Meinung ist, dass der Essigerzeugung jederzeit geistige, und dieser Zuckergährung vorhergehen müsse 294. (Fortsetzung folgt.)

2. *Einige Bemerkungen über das Paraffin*, vom Dr. *Reichenbach* S. 295—297.

Grosse Verschiedenheiten desselben von dem krystallisirtem Weinöl 295, und Zweifel gegen die Zerlegbarkeit desselben durch concentrirte Schwefelsäure 296.

Notizen S. 297—300.

Ueber die Dichtigkeit des Schwefel- und Phosphordampfes, von *J. Dumas* S. 297—300.

Die Dichtigkeit des erstern übertrifft die bisher hypothetisch aus dem Schwefelwasserstoffgase berechnete um das *Dreifache* nach den directen Versuchen des Verfassers 299. Wichtige Folgerungen *ebend.* Die Dichtigkeit des Phosphordampfes beträgt, nach directen Versuchen, das Doppelte der bisher angegebenen, und das früher von *Berzelius* angenommene (gegenwärtig doppelte) Atomgewicht ist daher das richtigere 300. Zusammensetzung der wichtigsten Phosphorverbindungen *ebend.*

Digitized by Google

Sechstes Heft.

Zur organischen Chemie S. 301—319.

1. *Ueber Essigsäure-Erzeugung* S. 301—313. (Fortsetzung von S. 279—294.)

Versuche der Commission, woraus gefolgert wird, dass weder reiner 301, noch mit Wasser verdünnter, Alkohol durch blosen Contact der Luft gesäuert werde 302; dass weder Essigsäure 303, noch Buchenspäne für sich allein 304, noch Bierhefen 305, oder Eiweiss, den Alkohol in Essigsäure umzuwandeln vermögen 306; dass jedoch der, in einer an und für sich säuerungsfähigen Flüssigkeit enthaltene, Alkohol ohne Zweifel zur Essigerzeugung beitrage 307, gegen *Cadet's* widersprechende Versuche 308, die Säuerung des Zuckers aber zu grossen Schwankungen unterworfen sey, um den Antheil des hinzugesetzten Alkohols dabei mit Sicherheit bestimmen zu können 310; dass endlich die Erzeugung von Kohlensäure bei der Essiggährung jederzeit unabhängig sey von dem eigentlichen Säuerungsprocesse 313.

2. *Einige Bemerkungen über die flüchtigen Basen des Oleum animale foetidum und über einige Doppelsalze des Odorins mit Kupferchlorid*, von *Otto Unverdorben* S. 314—317.

Der Verf. beharrt, gegen *Reichenbach's* Einwürfe, auf die Existenz dieser Basen 314. Saures schwefelsaures Odorin und Animin reichlich enthaltendes Thierölextract käuflich 315. Krystallisirte Doppelverbindung von salzsaurem Odorin mit salzsaurem Kupferoxyd und dessen ungemein leichte Zersetzbarkeit durch Ammoniak 315. Verbindung von wasserfreiem Odorin mit Kupferchlorid 316, welche durch Erhitzen eine theerartige Masse mit geringerm Odoringehalte, durch Behandeln mit Kalilauge aber vollkommen reines Odorin liefert 317.

3. *Chemische Untersuchung des Blutes zweier Cholerakranker und einer Flüssigkeit aus dem Blinddarm einer an der Cholera verstorbenen Frau*, von *Lassaigne* S. 318—319.

Das Cholerablut verdickt sich durch Verlust an Serum 318, welches sich in den Ausleerungen wiederfindet 319. Dieses Blut reagirt nicht sauer, so wenig als das gesunde, von dem es *Hermann*, vielseitiger Widerlegung ungeachtet, doch noch immer behauptet *ebend. Anm.* Die Luft an Orten, wo Cholera herrscht, scheint chemisch nicht verschieden zu seyn von der gewöhnlichen *ebend.*

Verhältniss chemischer Mischung zur Form S. 320—350.

1. *Ueber Atomengewicht und isomorphe Bildungen, erläutert durch die Zusammensetzung der Silicate im Allgemeinen und der Granate und Vesuviane insbesondere*, von *C. J. B. Karsten* S. 320—350.

Willkürlichkeiten und Hypothesen, auf welchen die Bestimmung der sogenannten Atomgewichte beruhet, werden im Allgemeinen und insbesondere mit Bezug auf die Kieselerde nachgewiesen 325. Ueber den von der Sättigungscapacität hergeleiteten Bestimmungsgrund 325, die bei der Kieselerde nicht nachweisbar 328. Prüfung des Versuchs, aus den Atomen 329, und namentlich aus deren Anzahl 330 und wechselseitigen Lage, die Form der Körper abzuleiten, insbesondere hinsichtlich seines Einflusses auf die Bestimmung der Atomgewichte 331, und Nachweisung des Mangels

Digitized by Google

an Uebereinstimmung in dieser Beziehung, bei Zugrundelegung der gegenwärtig angenommenen atomistischen Zusammensetzungen 332. Aehnliche von *Mitscherlich* 334 und *von Kobell* bezeichnete Widersprüche der Erfahrung gegen die Theorie 336 *Anm.* Ueber den Begriff der *vicariirenden Bestandtheile* nach *Fuchs* 337, und die zu weite Ausdehnung des Begriffes der *isomorphen Körper* 339. Musterung der Silicate aus dem Gesichtspuncte der Isomorphie 343 und vergleichende Analysen mehrerer Granate 344 und Vesuviane 348, welche einerseits der Lehre vom Austausche gewisser Bestandtheile ohne Veränderung der Form zur Unterstützung dienen, andern Theils beitragen, zu beweisen, dass die Form in keinem *unmittelbaren* Zusammenhange mit den Mischungsverhältnissen stehe, sondern von anderen Gesetzen abhängig sey 347, welche vielmehr mit dem specifischen Gewichte der Körper im Zusammenhange zu stehen scheinen 349. (Vgl. das nächste Heft).

Notizen S. 350—364.

1. *Ueber Berlinerblau* S. 350—361.

Versuche von *Gay-Lussac* 351 und von *Berzelius* 354, aus welchen hervorgeht, dass mit dem Berlinerblau jederzeit Kaliumeisencyanür niederfällt 356 (352), welches durch fortgesetztes Auswaschen zu entfernen, wobei es sich, unter Mitwirkung der im Wasser enthaltenen Luft, in rothes Cyaneisenkalium umwandelt 357. Wasser an sich zersetzt aber das Berlinerblau nicht 357 (352). Verschiedene Verbindungen des Kaliumeisencyanürs mit dem Berlinerblau, welche sich nach Umständen zu bilden scheinen 358 (354). Zusammensetzung des löslichen und basischen Berlinerblau's 359. 361. Doppelverbindungen des Kaliumeisencyanürs mit anderen Doppelcyanüren 358. Bleieisencyanür enthält kein Cyaneisenkalium zurück 361.

2. *Zersetzungsproducte des Alkohols* S. 361—364.

I. *Chlorwein- und chlorweinige Säure* S. 361—363.

Von *Hayes* entdeckt 361. Darstellung der Säuren und Beschreibung ihrer Salzverbindungen mit Kalk 362.

II. *Sauerstoffäther* S. 363—363.

Dessen Eigenthümlichkeit von *Liebig* anerkannt, welcher ihn analysirt hat 363.

3. *Paraffin aus Wachs* S. 364.

Von *Ettling* bei der trocknen Destillation des Wachses gewonnen; durch concentrirte Schwefelsäure zersetzbar.

Siebentes und achtes Heft.

Zur Mineralogie und Metallurgie S. 365.

1. *Ueber den Zinkbleispath vom Monte Poni bei Iglesias in Sardinien*, von *C. Kersten* in Freiberg S. 365—373.

Vorkommen 305. Aeussere Charaktere 306. Verhalten vor dem Löthrohre 307. Qualitative Untersuchung auf nassem Wege 368. Quantitative Untersuchung 369. Besteht wesentlich aus kohlensaurem Bleioxyde mit (vielleicht veränderlichen Mengen) wahrscheinlich für das letztere vicariirendes und damit isomorphes kohlensaures Zinkoxyd 372.

Digitized by Google

2. *Dürfen Augit und Hornblende in eine Gattung vereinigt werden?* vom Professor *Glocker* in Breslau S. 373—384.

Analyse der von *G. Rose* für diese Ansicht aufgestellten Gründe 374 und Einwendungen, insbesondere von der Structurverschiedenheit beider Mineralien hergenommen 375. Ueber die Krystalle mit Augitform und Hornblendestructur 376, sowie die regelmässigen Zusammenwachsungen von Augit- und Hornblendekrystallen 377. Einwürfe gegen *G. Rose's* Methode, die Winkel beider Mineralien auf einander zu reduciren *ebend.* Ueber die Verschiedenheiten derselben in chemischer Beziehung, ungeachtet grosser Uebereinstimmung 379. Ueber das specifische Gewicht und die angebliche Bildungsweise beider Mineralien, deren Vorkommen indess nicht blos auf vulkanische Gebirge beschränkt ist 380. Schlussfolgerungen 383.

3. *Metallisches Titan in oktaëdrischen Krystallen von ungewöhnlicher Grösse*, vom Ober-Bergrath und Prof. *Nöggerath* S. 385—386.

Ein über 6 Unzen schweres Stück 385 unbekannten Ursprungs 386.

4. *Ueber Kupfer-Zinn-Legirungen und deren Verhalten beim Glühen*, von *C. J. B. Karsten* S. 387—393.

Zerlegung solcher mit sehr überwiegendem Kupfergehalte beim langsamen Erkalten, oder beim Glühen der rasch abgekühlten, in leichtflüssigere Legirungen mit grossem Zinn-, und schwerflüssigere mit grossem Kupfergehalt 385. Verhalten des Kanonenguts 389, und Schwierigkeiten bei der Kanonengiesserei, welche aus diesem Umstand erwachsen 390. Theoretische Winke 393.

Nachschrift des Herausgebers S. 393—394.

Warum vorstehende, schon vor acht Jahren publicirte Erfahrungen wiederholt vorgelegt wurden.

Verhältniss chemischer Mischung zur Form S. 394—436.

(Fortsetzung von S. 320—350.)

2. *Ueber die chemische Verbindung der Körper*, von *C. J. B. Karsten* (zweite Abhandlung) S. 394—436.

Hauptmomente der ersten Abhandlung, als Grundlagen einer Theorie der chemischen Verbindung überhaupt 394, die den Act der Bildung eines unorganischen Körpers von ähnlichen Kräften ableitet, als diejenigen sind, welche der Bildung und Fortbildung organischer Körper vorstehen 399, während die atomistische Theorie jenen Act unter die Herrschaft chemischer Kräfte stellt, und das Wesen des Körpers durch dessen Mischung und durch die Form seiner Bestandtheile erklärt 400. Einwürfe gegen die Atomenlehre 401, mit besonderer Beziehung auf das Verdichtungsverhältniss chemischer Verbindungen, oder auf das Verhältniss des specifischen Gewichtes zusammengesetzter Körper zu dem ihrer Bestandtheile 414. Ueber den Zusammenhang des specifischen Gewichtes der Körper und des Verdichtungsverhältnisses ihrer Bestandtheile, mit den Eigenschaften, und insbesondere mit der Form der Körper 406. Ueber die Schwierigkeiten, welche sich einer scharfen Bestimmung des specifischen Gewichts entgegen-

Digitized by Google

stellen 407. Verfahren des Verfassers bei seinen Bestimmungen 408. Berechnung des mittlern specifischen Gewichtes der Körper aus dem specifischen Gewichte der Bestandtheile 411, und ihres Verdichtungsverhältnisses 412. Nachweisung der Körper, deren specifisches Gewicht durch Beobachtungen bestimmt worden ist 413. Zusammenstellung einiger der beobachteten mit den berechneten specifischen Gewichten und mit den Unterschieden beider Werthe 421. Betrachtungen, welche sich daran anknüpfen lassen 422. Versuche, das Verdichtungsverhältniss der Bestandtheile durch Berechnung zu ermitteln 424, und zwar des elektronegativen Bestandtheils, unter Voraussetzung der Unveränderlichkeit des positiven 425, und umgekehrt 431. Betrachtungen, welche sich an beide Reihen anknüpfen lassen 428. 432. Berechnung der specifischen Gewichte der Bestandtheile in der Zusammensetzung und des zusammengesetzten Körpers aus den in dieser Weise gefundenen Werthen und Zusammenstellung derselben mit dem beobachteten 434. In wie fern die Resultate einen durch Rechnung nachweisbaren Zusammenhang zwischen der äussern Gestalt einer Verbindung und dem Verdichtungsverhältniss ihrer Bestandtheile wahrscheinlich machen 435. Beispiele von Verschiedenheit der Abänderung der räumlichen Verhältnisse der Bestandtheile auch bei minder innigen Verbindungen 435, in den Untersuchungen über die Veränderungen der specifischen Gewichte bei Legirungen aus Zinn und Blei von *Kupffer*, und aus Zinn und Eisen von *Lassaigne* nachgewiesen 436. Zusammenstellung der Hauptresultate dieser Abhandlung *ebend.*

Vermischte Notizen S. 437—462.

1. *Ueber die Einwirkung schädlicher Gase auf die Vegetation*, von *Macaire* S. 447—439.

Versuche mit Chlor-, Salpetersäure- 438, salpeterige Säure-, Schwefelwasserstoff- und Salzsäure-Gas, woraus hervorzugehen scheint, dass diese Gase der Vegetation (z. B. aber dem Kohle nicht) zwar schädlich sind, aber nur bei Abwesenheit des Lichtes 439.

2. *Ueber die Darstellung des oxydirten Wassers*, von *Thénard* S. 439—441.

Der gewöhnliche Manganoxydgehalt des Baryumhyperoxyds ist durch einen Zusatz von Phosphorsäure unschädlich zu machen und zu entfernen 439. Andere zweckmässige Handgriffe 440.

3. *Baryumhyperoxyd* S. 441—442.

Darstellung desselben nach *Liebig* durch Erhitzen von kaustischem Baryt mit chlorsaurem Kali.

4. *Iodsaure Salze* S. 442.

Henry's analoges Verfahren durch Erhitzung von Iodmetallen mit chlorsaurem Kali, oder minder erfolgreich mit Salpeter; scheint aber nicht praktisch empfehlungswerth zu seyn.

5. *Verwandelung der schwefeligen Säure in Schwefelsäure durch Platinwirkung* S. 443.

Doebereiner's Erfahrung darüber und *Peregrine Phillips's* patentirtes, durch *G. Magnus* geprüftes Verfahren.

6. *Ueber das rothe Phosphoroxyd und über die weisse Substanz, welche gewöhnlich für eine Verbindung dieses Oxydes mit Wasser angesehen wird*, von *J. Pelouze* S. 449—451.

Digitized by Google

Darstellung des *rothen Phosphoroxyds* 444. Eigenschaften 445. Merkwürdiges Verhalten zur Salpetersäure, zum Schwefel u. a. 446. Theorie der Phosphorfeuerzeuge 447. Analyse 448. Zusammensetzung der verschiedenen Oxydationsstufen des Phosphors 449. Die weisse Substanz ist *Phosphorhydrat ebend.* Ueber Zusammensetzung und Bildung desselben 450. Ueber die Seltenheit dieser Gattung von Verbindungen *ebend.* Ueber das verschiedene Verhalten des Phosphors im zerlegten Licht, und über das ungewöhnlich verzögerte Erstarren des geschmolzenen 451. *Anm.*

7. *Ueber die directe Bildung von Iodoxyd und von iodiger Säure, und über den Stickstoffgehalt der Mineralwasser von Castellamare*, vom Caval. *Luigi Sementini* zu Neapel S. 451—455.

Darstellung des Iodinoxyds durch directe Vereinigung erhitzten Sauerstoffes mit Iodindämpfen 452, so wie durch Erhitzen von Iodin mit Baryumhyperoxyd und selbst mit blosem Baryte, wobei sich stets zugleich Sauerstoffes entwickelt 453. Eigenschaften desselben 454. Ueber die iodige Säure 452. 454. Stickstoff in Mineralwassern 455.

8. *Neues eigenthümliches stickstoffhaltiges Princip, im Muskelfleisch aufgefunden*, von *Chevreul* S. 455—456.

In Würfeln krystallisirbar, geschmacklos, im Wasser, aber nicht im Weingeiste löslich.

9. *Resultate der Versuche über das Blut*, von *Rayer und Young* S. 456—460.

Hermann's Behauptungen über die Constitution des cholerischen und des nicht cholerischen Blutes werden wiederholt als unzulässig bezeichnet 456. Die grössere oder geringere Fähigkeit eines Blutes sich zu röthen steht im Verhältnisse zum Gehalte seines Serums an alkalischen Salzen 458, woraus die schwächere Röthung des cholerischen Bluts erklärlich ist 459. Vergleichende Versuche cholerischem und mit nicht cholerischem Blut an Thieren von fast mit gleichem Erfolg 460.

10. *Ueber das Kreosot, ein neues Product der trockenen Destillation organischer Körper*, vom Dr. *Reichenbach* zu Blansko S. 461—462.

Das mumificirende Princip des Holzessigs im isolirten Zustand, ein Körper von sehr interessanten Eigenschaften.

Digitized by Google

Verbesserungen.

Bd. IV. S. 442. Z. 19 v. o. statt „Segmente“ lies Halbmesser.
— V. „ 22. „ 9 v. o. st. „kohlensauren“ l. phosphorsauren.
— „ „ 23. „ 29 v. o. st. „Blasen“ l. Basen.
— „ „ 31. „ 1 v. o. st. „deutlichen“ l. undeutlichen.
— „ „ 87. „ 9 v. u. st. „3 At.“ l. 5 At.
— „ „ 74. „ 6 v. u. st. „102° 20“ l. 103° 11′ $\frac{1}{2}$.
— „ „ 74. „ 5 v. u. st. „103° $\frac{11}{12}$ l. 102° 20′.
— „ „ 365. „ 16 v. u. st. „Metall“ l. Mineral.
— „ „ 372. „ 10 v. u. fehlt nach „Verbindung“ ist.

Digitized by Google

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MUENCHEN

Mineralwasser.

Chemische Analyse des Liebensteiner Mineralwassers, nebst einigen anderen auf diese Mineralquelle sich beziehenden Untersuchungen,

vom

Prof. Dr. *H. Wackenroder* zu Jena.

Die Mineralquelle zu *Liebenstein* im Herzogthume Meiningen ist schon seit alten Zeiten als Heilquelle benützt worden, bekannter wurde sie aber erst zu Anfange des siebzehnten Jahrhunderts, als Herzog *Johann Casimir* von Coburg im Jahre 1610 die Quelle aufräumen, fassen und überbauen, und auch das Wasser in medicinischer und chemischer Hinsicht genauer untersuchen liess*). Bei dem Wechsel der Herrschaft von Liebenstein erfreuete sich indessen die Heilanstalt keines ausgezeichneten Gedeihens, und erst nach dem Jahre 1790, als Liebenstein durch den Kauf an den Herzog *Georg* von Sachsen Meiningen übergegangen war, erlangte dieselbe durch die besondere Fürsorge des regierenden Herzoglichen Hauses die einer bequemern und bessern Benützung des heilsamen Brunnens entsprechende Einrichtung. Zugleich wurde für die Annehmlichkeit des Aufenthaltes der Kurgäste vielfältig gesorgt durch vortreffliche Anlagen, zu denen die romantische und schöne Lage und Umgebung Liebensteins so sehr aufforderten. So verwandelte sich denn dieser Brun-

*) *Libavius, Tractatus medicus physicus* und *Historia des fürtrefflichen Casimirianischen Sauerbrunnens unter Liebenstein.* Coburg, 1610

Digitized by Google

nenort bald in einen reizenden Aufenthaltsort für den Sommer, über welchen unter anderen die Schriften von *v. Hoff* und *Jacobs**), *Mosengeil***) und *Herzog****) ausführlichere Angaben enthalten. Es konnte daher auch nicht fehlen, dass Liebenstein häufiger besucht wurde, als früher; indessen scheint doch die Mineralquelle nicht so, wie sie es gewiss verdient, der Aufmerksamkeit der Aerzte gewürdigt worden zu seyn, obgleich in früheren Zeiten *Paulini*, *Fuchs*, *Waldmann*****), *Friedr. Hoffmann*†) und *Storch*††), und später *Jahn*, *Heim*, *Panzerbieter*†††) u. A. auf die Heilkräfte des Liebensteiner eisenhaltigen Säuerlings aufmerksam gemacht und diese Mineralquelle den vorzüglichsten Heilquellen Deutschlands unbedenklich an die Seite gestellt hatten.

Die in den älteren Schriften über Liebenstein mitgetheilten chemischen Untersuchungen des Mineralwassers gewähren bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft kein grosses Interesse mehr. Etwas genauere Angaben über das chemische Verhalten dieses Wassers von einem Ungenannten finden sich in dem bekannten Werke: *Systematische Beschreibung aller Gesundbrunnen und Bäder der bekannten Länder, vorzüglich Deutschlands* (Jena und Leipzig 1798. B. I. S. 322). Die erste gründlichere Untersuchung desselben lieferte indessen *Göttling* ††††).

---

*) *Der Thüringer Wald, besonders für Reisende geschildert.* II. Heft. Gotha 1807. S. 560.

**) *Liebenstein und die neuen Arkadier.* Naturgemälde und Erzählung. Mit 7 Ansichten. 2te Aufl. Frankf. a. M. 1826.

***) *Handbuch für Reisende auf den Thüringer Wald.* Leipzig 1832. S. 195.

****) *Kurtzer Bericht von dem Liebensteinischen Sauerbrunnen.* Meiningen, 1718.

†) *Medicina consultatoria.* Th. V. S. 343. Ein Gutachten vom 30. Aug. 1725.

††) *Historisch- und practische Observationes von dem Liebensteiner Sauerbrunnen.* Meiningen 1727.

†††) *S. Coburg-Meiningisches jährliches gemeinnütziges Taschenbuch.* — In mehreren Jahrgängen desselben.

††††) Ebend. 1801. S. 63.

Digitized by Google

Dieser zu seiner Zeit ausgezeichnete Chemiker fand in 16 Unzen des Liebensteiner Mineralwassers:

Gasartige Kohlensäure „ „ „ „ „ „	32 C. Z.
Kohlensauren Eisenkalk „ „ „ „ „ „	3 Gran
Kohlensaure Kalkerde „ „ „ „ „ „	$2\frac{2}{3}$ „
Kohlensaures, salzsaures und schwefelsaures Mineralalkali	$5\frac{1}{3}$ „
	11 Gr.

Fast gleichzeitig untersuchte *Hoffmann* *) diese Mineralquelle und gab als Bestandtheile derselben in 16 Unzen an:

Schwefelsaures Natron „	2,00 Gran
Salzsaures Natron „ „	1,80 „
Schwefelsaure Kalkerde „	0,60 „
Salzsaure Kalkerde „ „	1,20 „
Kohlensaure Kalkerde „	4,60 „
Salzsaure Talkerde „ „	0,80 „
Kohlensaures Eisen „	1,80 „
	12,80 Gran.

Die freie Kohlensäure des Mineralwassers wurde bei dieser Untersuchung indessen nicht quantitativ bestimmt.

Am genauesten aber und ausführlichsten wurde die Quelle von *Trommsdorff* **) untersucht. Als Bestandtheil derselben in 16 Unzen wurden von diesem geschätzten Chemiker angegeben:

Kohlensaures Gas „ „ „	26 C. Zoll.
Salzsaurer Kalk „ „ „	1,111 Gran
Salzsaure Talkerde „ „	3,050 „
Salzsaures Natron „ „ „	2,300 „
Schwefelsaurer Kalk „ „	0,500 „
Schwefelsaures Natron „ „	1,600 „
Kohlensaurer Kalk „ „ „	3,923 „
Kohlensaures Eisenoxydul „	2,000 „
	14,484 Gran.

Da nun seit 1813 das Liebensteiner Mineralwasser nicht wieder der Gegenstand einer chemischen Untersuchung gewesen ist, die Zergliederung der Mineralwasser

*) *Bley, Taschenbuch für Aerzte, Chemiker und Badereisende.* Leipzig, 1831. S. 307.

**) Dessen *Journal der Pharmacie.* B. XXII. St. 2. (1813) S. 3.

Digitized by Google

aber in neuester Zeit bedeutende Fortschritte gemacht hat: so erschien allerdings eine neue Analyse desselben wünschenswerth, und das um so mehr, als die Aehnlichkeit dieser Mineralquelle in ihren Eigenschaften und geognostischen Verhältnissen mit anderen eisenhaltigen Säuerlingen noch andere in solchen Mineralwassern neuerdings aufgefundene Bestandtheile vermuthen liess. Den an mich ergangenen Aufforderungen zu einer erneuerten Untersuchung dieses Mineralwassers glaubte ich daher Folge geben zu dürfen, und ich werde nun im Folgenden meine Untersuchung zwar ausführlich, jedoch so weit es die Gründlichkeit gestattet, auch gedrängt, mittheilen.

Das Meiningische Dorf *Liebenstein*, auch *Sauerbrunn* oder *Suerbrunn* genannt, liegt am westlichen Abhange des Thüringer Waldgebirgs, im Flussgebiete der Werra, und in ziemlich gleicher Entfernung von Meiningen und Eisenach. Dasselbe ist erbauet an dem Fusse des Liebensteiner Schlossbergs, und in dem kleinen, nicht breiten, von Osten nach Westen laufenden Thale, welches von jenem Berg und dem gegenüber liegenden niedrigen Aschberge gebildet wird. Der Liebensteiner Berg besteht aus Rauhkalk oder Dolomit, und, wie gewöhnlich, zeigt diese Felsart keine regelmässige Schichtung, wohl aber Wellenlinien, schroff ansteigende Felswände und ausgezeichnete Höhlen und Erdfälle. Der Rauhkalk dieses Berges steht, nicht ohne Unterbrechung, mit derselben Felsart zu Altenstein und Glücksbrunn in Verbindung, und bildet so in ziemlicher Ausdehnung hohe felsige Berge. Unter dem Rauhkalke liegt Zechstein und Kupferschiefer, welche beide bei dem Dorfe Schweina hervortreten. Der Kupferschiefer ruhet auf dem grauen und rothen Todtliegenden, welches westlich gegen Eisenach hin sich zu Tage erhebt und mit Granit und Porphyr abwechselt. In den nächsten Umgebungen von Liebenstein finden sich aber von diesen Gebirgsarten nur Granit, dessen Feldspath am Wege von Liebenstein nach Bayroda zu Kaolin verwittert ist. Während der Liebensteiner Berg nördlich den Granit, Porphyr und Glimmerschiefer des Thüringer Waldgebirges begrenzt, bildet er zugleich

Digitized by Google

südlich und westlich die Grenze gegen den bunten Sandstein, welcher an dem Aschberge seinen nächsten Berührungspunct findet. Uebrigens müssen wir in Ansehung der höchst interessanten geognostischen Verhältnisse des ganzen westlichen Theiles des Thüringer Waldgebirges, so wie auch in Betreff der einzelnen daselbst vorkommenden Mineralien, zu denen vorzüglich Eisensteine gehören, besonders auf *Heim* *) und auch auf *Hellmann* **) verweisen.

Der Liebensteiner Berg hat nach *Sartorius* eine Höhe von 1399,3 Par. Fuss über der Meeresfläche. Sein Gipfel wird von einem schroffen Felsen des Dolomits gebildet, und dient der ziemlich erhaltenen, nicht grossen Ruine des alten Schlosses Liebenstein zu einer, der Härte und Festigkeit des Gesteins wegen, unverwüstlichen Substruction. An der nördlichen Seite des Berges bieten die angehäuften verschobenen Bruchstücke und Trümmer des Rauhkalks und seine Felswände pittoreske Ansichten dar. Unter diesen gewährt das grössere Interesse das *Felsentheater*, oder die *hole Scheuer*, ein zu einem anmuthigen Aufenthaltsort umgeschaffener Erdfall, mit überhangenden Felswänden und etwa 22 Schritt in der Runde messend. Die Höhlen, welche an diesem Theile des Berges bemerkbar sind, entsenden kein Wasser, sondern lassen ohne Zweifel dasselbe in die Tiefe gehen, wo es sich ansammelt, dem südlichern niedrigern Abhange des Berges zugeführt wird und aus dem Erdfalle, beim Dorfe Liebenstein aus- und der Werra zufliesst. Dieser letztere Erdfall ist grösser, als das Felsentheater, und da derselbe aufgeräumt und geebnet, und nicht weit von dem Gesundbrunnen gelegen ist, so dient er häufig zum Versammlungs- und Aufenthaltsorte der Gesellschaft der Brunnengäste. Die hier durch den Erdsturz entstandene steile Bergwand bietet nicht weniger, als die tief in den Berg horizontal hineingehende Höhle, eine instructive Ansicht über die Lagerung des Rauhkalkes dar. Das anstehende Gestein könnte man für Sandstein halten;

*) *Geologische Beschreibung des Thüringer Waldgebirgs.* 3 Th. Meiningen. 1796—1812.

**) In der angeführten Schrift von *Mosengeil.* S. 135.

Digitized by Google

ich werde aber weiter unten zeigen, dass dasselbe nichts Anderes, als Dolomit von sandsteinähnlichem Aggregatzustand ist. Indessen bildet derselbe das Bette der ausfliessenden Quelle, und zwar, was man nicht übersehen kann, bei der Grenze des Rauhkalkes, wo derselbe den darauf liegenden bunten Mergel, welcher die Niederung von Liebenstein ausfüllt, untertäuft.

Ein Paar hundert Schritte, fast in gerader Richtung, von dieser Quelle entfernt, entspringt an einem tiefer gelegenen Theile des Bergabhanges, fast in der Thalsohle, der eisenhaltige Säuerling, dessen Höhe über der Meeresfläche nach den Messungen von *Sartorius* 937,4 Par. Fuss beträgt. Schon die Lage dieser Quelle lässt eine Communication derselben mit der höher gelegenen des Erdfalls vermuthen, und durch die chemische Untersuchung beider Arten des Wassers hat diese Vermuthung auch an Wahrscheinlichkeit sehr gewonnen; gleichwohl kann diese Communication keine unmittelbare seyn, da ungeachtet einer Identität in der chemischen Constitution, doch ein grosser Unterschied in der Quantität der Bestandtheile beider Wässer Statt findet, und da, zufolge langjähriger Erfahrung, die Menge des abfliessenden Wassers, die Temperatur und die übrigen Eigenschaften des eisenhaltigen Sauerbrunnens stets unverändert dieselben bleiben, was nicht in gleichem Masse bei der Quelle des Erdfalles, die dem Andrange des Meteorwassers ausgesetzt ist, eintreffen kann. Beim Aufräumen und Fassen der Quelle fand sich das Mergellager, durch welches sich das Wasser den Weg bahnte, nur 10—12 Fuss dick, während der Grund derselben aus Granitgruss bestehend gefunden wurde, wonach die Bemerkung von *Heim**) „dass der Liebensteiner Gesundbrunnen im Sandstein entspringe" zu berichtigen ist. Mag dieser Granit nun auf ursprünglicher, oder secundärer Lagerstätte, wofür allerdings die Nähe des häufig verrückten Granits sprechen dürfte, ruhen, so bleibt es doch sehr wahrschein-

*) *Geologische Beschreibung des Thüringer Waldgebürgs.* II. Th. 5. Abth. S. 265.

Digitized by Google

lich, dass derselbe auf die Mineralquelle einen nicht unwesentlichen Einfluss ausübe.

Eine genauere Betrachtung des Granitgrusses von dem Boden der Mineralquelle zeigt denselben in völlig zersetztem Zustande. Die zum Theile röthlichen Quarzkörner sind mit Kaolin überzogen, und von Resten des Feldspathes kann man weder mit bewaffnetem Auge, noch mit Hülfe des Löthrohrs die mindeste Spur wahrnehmen. Selbst nur sehr wenige tombackbraune, zu einer braunen Perle schmelzende Glimmerblättchen lassen sich darin entdecken; jedoch mag die, in ziemlicher Menge beigemengte, grüne, poröse, etwas blätterige und zu einem grauen schaumigen Glase schmelzende Masse von zersetztem Glimmer oder Chlorit herrühren.

Man darf es daher sehr glaubwürdig finden, dass dieses Mineralwasser zunächst der Zersetzung des Dolomits, sowie den untergeordneten Lagern von Kochsalz und Gyps, seine Entstehung verdanke, und dass dasselbe nunmehr, vermöge seines Gehalts an salzigen Bestandtheilen, besonders aber an freier Kohlensäure, auch eine Zerstörung und theilweise Auflösung des Granits bewirke. Wenn hierbei an keine oberflächliche, sondern nur an eine in der Tiefe vor sich gehende Einwirkung zu denken ist, so schien doch eine genauere Untersuchung des Dolomits, als der vorherrschenden Gebirgsart in den Umgebungen der Quelle, nicht ohne Interesse bleiben zu können, und ich werde daher die Ergebnisse dieser Untersuchung weiter unten mittheilen.

Zur bequemern Benützung des Gesundbrunnens ist die Hauptquelle mit zwei Nebenquellen in einem aus Sandsteinen aufgemauerten runden Bassin von 20 Fuss im Durchmesser und 11 Fuss Tiefe eingeschlossen worden. Auf diesem ruhet eine 20 Fuss hohe Rotunde, durch deren Kuppel das Licht in das Innere des Brunnenhauses einfällt. Die Colonnade, welche die Rotunde umgiebt, dient nicht allein zur grössern Festigkeit des Gebäudes, sondern auch zur Zierde desselben, und der geschmackvolle Eingang in den Säulentempel ladet zum Eintritt ein. In der Mitte des

Digitized by Google

Bassins sind in einer hölzernen Fassung von 25½ Zoll Durchmesser die Quellen vereinigt, deren hervorsprudelndes Wasser stets in lebhafter Wallung sich befindet, indem die Kohlensäure unter Geräusch entweicht und über dem Niveau des Wassers eine Atmosphäre bildet, in welcher eine brennende Kerze sogleich auslöscht. Da das Bassin geräumig genug ist, so wird jedoch das Athmen dicht neben dem Brunnen nicht anders beschwerlich, als nach längerem Verschlusse der Thür des völlig massiven Quellenhauses. Bei dem grossen Gehalte des Wassers an freier Kohlensäure kann das Offenstehen des Brunnens keinen erheblichen Nachtheil haben für den Gebrauch des Wassers, das, aus der offenen Quelle frisch geschöpft, den Curgästen auf den obersten Stufen der hinunter führenden Treppen zum Trinken dargereicht wird. Auch verhindert die grosse Menge von freier Kohlensäure einen bedeutenden Absatz von Eisenocher in der Fassung der Quelle, und des geschöpfte Wasser erscheint daher völlig klar, wenn nicht etwa zuvor durch zu starke Bewegung des Wassers von den Seitenwänden der Fassung einige Eisenoxydflocken abgelöst wurden. Der Wasserstand der Quelle beträgt stets nur 6½ Fuss, indem das zuströmende Wasser durch einen unterirdischen Canal in ein 20 Schritt entfernt liegendes Gewölbe geleitet wird. In diesem, etwa 15 Schritt langen, 5 Schritt breiten und 6 Fuss hohen, Gewölbe sammelt sich nicht allein das überflüssige Wasser aus der Trinkquelle und einer zweiten etwa 30 Schritt entlegenen, aber ganz verdeckten Quelle an, sondern es befinden sich hier auch noch besondere Quellen, die aber sämmtlich von derselben chemischen Constitution, wie die Trinkquelle sind, da kein Umstand das Gegentheil davon wahrscheinlich macht. Die Temperatur des Wassers in dem Gewölbe fand ich zu 8½° R. Wenn die Thüre des Gewölbes längere Zeit verschlossen gewesen ist, so sammelt sich das kohlensaure Gas darin an und nur mit Vorsicht darf man alsdann in dieselbe hineingehen. Das hier angesammelte Wasser wird theils in hölzernen Gefässen den Badegästen auf das Zimmer geschafft, theils mittelst einer am Eingange des Ge-

Digitized by Google

wölbes stehende Pumpe 14 Fuss hoch gehoben und in das ganz nahe gelegene Badhaus geleitet, woselbst eine aus 8 Platten von Gusseisen zusammengesetzter, 10 Fuss langer, 8 Fuss breiter und 4 Fuss 3 Zoll hoher, mit einem Deckel versehener Kasten zum Wasserreservoir dient. Von hier aus wird das Eisenwasser durch Metallröhren in die 7 aus buntem Marmor verfertigten Badewannen geleitet, welche sich in 6 sehr bequem und zweckmässig eingerichteten Badezimmern befinden. Zum Erwärmen der Bäder dient das erhitzte Wasser von der Quelle des Erdfalls, da das Eisenwasser sowohl seine wichtigsten Bestandtheile in der Siedhitze verlieren, als auch zu viel Pfannenstein geben würde. Uebrigens ist die Badeanstalt auch mit einer Douche und mit einem Gasbade versehen.

Während das Eisenwasser in dem eisernen Kasten bis zum Verbrauch verweilt, setzt sich unvermeidlich et-Eisenocher daraus ab, dessen Menge zunimmt, je öfterer das Reservoir mit Wasser gefüllt wurde. Der Hauptsache nach besteht dieser freiwillige Niederschlag aus *Eisenoxydhydrat*, dem *etwas kohlensaurer Kalk* und *kohlensaure Talkerde* und *wenig Kieselerde und Alaunerde* beigemengt ist. Sehr bemerkenswerth ist es aber, dass, selbst nach Verlauf von mehreren Monaten, der getrocknete Niederschlag einen gewissen Antheil des Eisens noch im Zustande von *Oxydul* enthält, welche Erscheinung man nur der Gegenwart der kohlensauren erdigen Salze und der freien Kohlensäure in dem Mineralwasser beimessen kann.

Chemische Untersuchung des Mineralwassers aus der Trinkquelle zu Liebenstein.

Physikalische Eigenschaften des Mineralwassers.

Der eisenhaltige Säuerling ist völlig klar und wasserhell von keinem andern Geruch, als dem der Kohlensäure, und von angenehm säuerlichen und salzig-eisenhaften Geschmack. Mit weissem Wein und Zucker giebt das Wasser ein angenehmes Getränk; hingegen mit Rothwein und Zu-

Digitized by Google

cker vermischt, färbt sich das Wasser braun und nimmt, nachdem die Kohlensäure verflogen ist, einen unangenehmen Eisengeschmack an. In einem offenen Glase bei einer Temperatur von etwa 10° R an die Luft ruhig hingestellt, wird das Wasser binnen 24 Stunden nur in den oberen Schichten trübe und zeigt sich überhaupt nicht viel verändert. Wenn dasselbe aber umgerührt, oder mehrere Male ausgegossen wird, so tritt unter starkem Moussiren und unter Abscheidung von kohlensaurem Eisenoxyd bald eine Zersetzung des Mineralwassers ein. Wird ein zerschlagener Gallapfel in das Wasser gelegt, so sieht man erst nach 12 Stunden die oberste Schicht der Flüssigkeit purpurfarben tingirt, während ein Bewegen derselben baldige Ausscheidung schwarzer Flocken bewirkt. Aus diesem Verhalten des Wassers geht zur Genüge hervor, dass der Eisengehalt dieses, wie aller anderen eisenhaltigen Säuerlinge nur dadurch beim Transporte derselben theilweise oder ganz verloren gehet, dass eine grössere Menge von atmosphärischer Luft, als zur Verhütung des Zerspringens der Flaschen erforderlich ist, mit dem Wasser in Berührung bleibt. Der Gerbestoff in den Korkstöpseln der Flaschen übt dagegen augenscheinlich nur einen unbedeutenden Einfluss auf das aufgelöste kohlensaure Eisenoxydul aus.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts des Wassers unmittelbar an der Quelle konnte Umstände halber nicht vorgenommen werden. Die Temperatur desselben, von der man angiebt, dass sie nicht variire, fand ich mit Hülfe eines, der Badeanstalt zugehörigen Thermometers = 7°5 R. *Trommsdorff* giebt dieselbe indessen zu 9° R an.

Prüfung des Mineralwassers mit Reagentien.

Diese Versuche sowohl, als die quantitative Analyse des Mineralwassers sind mit solchem Wasser vorgenommen worden, welches im May, August und September des vorigen Jahres in gut verschlossenen Flaschen mir zugeschickt worden war. Beim Schöpfen und Verpichen der Flaschen wurden die bekannten Vorsichtsmassregeln beobachtet.

Digitized by Google

A. Prüfung des frischen Wassers.

1) *Lackmusspapier* wurde schnell und stark von dem Wasser geröthet, erlangte aber beim Liegen an der Luft seine blaue Farbe wieder. Curcumapapier erlitt dagegen keine Farbenänderung, auch nicht beim Trockenwerden.

2) *Kalkwasser* erregte in dem Wasser einen starken Niederschlag, der aber schon durch einen geringen Zusatz vom Mineralwasser wieder aufgelöst wurde.

3) *Aetzkali* brachte einen weissen, voluminösen Niederschlag darin hervor.

4) *Aetzammoniak* dessgleichen, jedoch wurde der Niederschlag auf Zusatz von phosphorsaurem Natron nicht allein copiöser, sondern auch krystallinisch.

5) Die *kohlensauren Alkalien* bewirkten nur geringe Trübungen, und das kohlensaure Ammoniak selbst erst nach einiger Zeit.

6) *Schwefelwasserstoff* veränderte das Wasser nicht, schwefelwasserstoffsaures Ammoniak gab aber einen Niederschlag von Schwefeleisen.

7) Durch *Blutlaugensalz* entstand eine bläuliche Trübung, während Anderthalb-Cyaneisenkalium nur eine unmerkliche Reaction zeigte. Diese Reactionen würden mit frisch geschöpften Wasser stärker gewesen seyn, da sich schon etwas Eisenoxyd in der nicht ganz mit Wasser angefüllten Flasche abgesetzt hatte.

8) Durch *Galläpfelaufguss* wird das Wasser im ersten Momente des Zusatzes nicht verändert, schnell aber purpurfarben und hierauf schwarz gefärbt. Nachdem die Flocken des Gerbestoff-Eisenoxydes niedergefallen sind, nimmt die ungefärbte Flüssigkeit aufs Neue eine grünliche und zuletzt grünlich-schwarze Farbe in dem Masse an, als der aus dem Wasser niederfallende kohlensaure Kalk den Gerbestoff mit niederschlägt.

9) *Oxalsaures Kali* giebt einen sehr starken weissen Niederschlag mit dem Wasser.

10) *Phosphorsaures Natron* verhält sich eben so.

11) *Chlorbaryum* bringt keine verhältnissmässig starke Fällung darin hervor.

Digitized by Google

12) Viel stärkere Niederschläge von schneeweisser Farbe entstehen aber in dem Wasser durch *neutrales* und durch *basisches essigsaures Blei*, und dieselben lösen sich in wenig Salpetersäure zum grössten Theile mit Effervescenz, in vieler Salpetersäure aber vollständig auf.

13) *Salpetersaures Silber* erzeugt einen weissen, voluminösen, nur wenig in Salpetersäure, aber völlig in Ammoniak auflöslichen Niederschlag.

14) Der durch *salpetersaures Quecksilberoxydul* hervorgebrachte copiöse Niederschlag löst sich nur zum Theil in Salpetersäure, aber leicht in wässerigem Chlor auf.

15) Auf Zusatz von *Kupfervitriol* erlitt das Wasser eine starke, hellgrüne, und von Alaun eine voluminöse, weisse Fällung. Beide Niederschläge lösen sich unter Gasentwickelung in Säuren auf. Wenn die kohlensauren Alkalien die Alaunerde nur als Hydrat fällen, so schlägt dagegen der doppeltkohlensaure Kalk, wie es scheint, kohlensaure Alaunerde nieder.

16) *Anderthalb-Chloreisen*, und so auch das *Chloreisenoxyd* *), werden durch das Mineralwasser ebenfalls zersetzt.

17) Aus *Kalischwefelleber* wird schon durch wenig Mineralwasser viel Schwefel niedergeschlagen.

18) *Chlorcalcium*, *Bittersalz*, *Zinkvitriol* und *ätzender Quecksilbersublimat* liessen das Wasser unverändert, und *Brechweinstein* trübte dasselbe erst dann, als die Probe der Luft ausgesetzt blieb.

19) Eine Mischung aus ungefähr gleichen Maassen Wasser und *Alkohol* wurde trübe und setzte in der Ruhe einen krystallinischen Niederschlag ab.

B. Prüfung des gekochten Wassers.

Nachdem das Wasser eine Zeit lang gekocht und der

*) Das Chloreisenoxyd, welches ich durch Auflösen des Eisenoxydhydrats in wässerigem Chlor bereite, wird, wie es scheint, durch sämmtliche Neutralsalze, und so auch durch die kohlensauren erdigen Salze unter Abscheidung des Eisenoxdes zersetzt, und ist daher ein empfindliches Reagens für dieselben. *Wr.*

Digitized by Google

zu Boden gefallene ocherfarbige und körnige Niederschlag abgesondert worden, wurde das Wasser auf gleiche Weise, wie vorhin geprüft.

Das völlig neutral reagirende Wasser erlitt durch die ätzenden und kohlensauren Alkalien kaum eine Trübung. Die Reactionen auf freie Kohlensäure und auf Eisen waren gänzlich verschwunden. Oxalsaures Kali zeigte nur Spuren von aufgelöst gebliebenem Kalk an. Dagegen reagirte das Wasser noch sehr stark auf Schwefelsäure und Chlor. Kupfervitriol zeigte durch eine geringe Trübung kohlensaure Salze an, jedoch in so geringer Menge, dass weder ätzender Quecksilbersublimat, noch Alaun dadurch gefällt wurden. Chloreisenoxyd erlitt aber fortwährend noch einen starken Niederschlag von Eisenoxydhydrat.

C. Prüfung der auflöslichen Salze.

Um die in dem gekochten Wasser aufgelösten Salze genauer prüfen zu können, wurde eine grössere Quantität des Mineralwassers in einer Porcellanschale langsam abgedampft, der hierbei hinterbleibende Rückstand mit warmem Wasser ausgelaugt, und die Salzauflösung durch Abdampfen zur Krystallisation befördert.

Das Salzgemisch zeigte bis auf einige kubische Krystalle keine regelmässige Krystallisationen. Stark ausgetrocknet erschien dasselbe weiss, wurde aber an der Luft wieder etwas feucht. Beim Wiederauflösen in Wasser sonderten sich aus demselben Flocken von kohlensaurer Talkerde ab, was auch dann, wenn das Abdampfen mehrere Male wiederholt wurde, Statt fand.

Das Salzgemisch reagirte alkalisch, obgleich nicht sehr stark, effervescirte schwach mit Säuren, und trübte Zink- und Kupfervitriol, so wie auch ätzenden Quecksilbersublimat.

Nachdem die, mit Salpetersäure angesäuerte, Auflösung von dem Chlor durch salpeteraures Silber befreit worden, konnte auf Zusatz von Ammoniak nicht die geringste Spur von Phosphorsäure entdeckt werden.

Eben so wenig konnten Jod und Brom darin aufge-

Digitized by Google

funden werden, als der concentrirten Auflösung des Salzgemischs etwas Amylum und wenig Salpetersäure oder Chlorwasser hinzugefügt worden.

Aetzkali brachte zwar einen voluminösen Niederschlag in der concentrirten Auflösung des Salzgemisches hervor, entwickelte aber kein Ammoniak daraus.

Chlorplatin bewirkte eine Ausscheidung von Chlorplatinkalium. Alkohol zog aus dem Salzgemische *Chlormagnesium* nebst *Kochsalz*, und hinterliess ein ziemlich leicht fatiscirendes Salz, bestehend aus *Bittersalz*, *schwefelsaurem* und *kohlensaurem Natron*, *Kochsalz* und *Gyps*.

D. Prüfung der unauflöslichen erdigen Bestandtheile des Mineralwassers.

Der in heissem Wasser unauflösliche Antheil des festen Rückstandes des verdampften Mineralwassers erschien als ein lockeres Haufwerk von kleinen elliptischen und eckigen, erdigen Körnern mit untermengten ocherfarbenen Blättchen. Im Feuer wurde derselbe grau und nahm eine stark alkalische Reaction an. Salzsäure löste denselben unter Entwicklung von Kohlensäure und unter Ausscheidung von Kieselerde-Flocken auf. Diese Auflösung wurde durch Chlorbaryum nur unbedeutend getrübt, während hinzufügte Gypslösung sogleich einen Niederschlag erzeugte. Eine mit Salpetersäure bereitete Auflösung wurde, bei einem Ueberschusse von Säure, mit essigsaurem Baryt versetzt. Nach Absonderung des Niederschlags und nach Neutralisation der überflüssigen Säure mit einem Alkali zeigte essigsaures Blei keine Spur von Phosphorsäure an, während schon der kleinste Zusatz von aufgelöstem phosphorsauren Kalk in der Flüssigkeit eine Trübung erregte.

Da diesem aus *kohlensaurem Kalk*, *kohlensaurer Talkerde*, nebst *wenig Gyps und Kieselerde*, und aus *Eisen-* und *Manganoxyd* bestehenden Gemeng auch Fluorcalcium hätte beigemengt seyn können, so wurden auch Prüfungen auf diesen Bestandtheil angestellt, indem das erdige Gemeng in einem Platintiegel mit destillirter Schwefelsäure übergossen und 24 Stunden lang in mässige Wär-

Digitized by Google

me gestellt wurde, um der vielleicht langsam entweichenden Flusssäure Zeit zu geben, die in den Aetzgrund einer aufgedeckten Glastafel eingegrabenen Schriftzüge einzuätzen. Dieser oft wiederholte Versuch zeigt zur Genüge die Abwesenheit des Fluors in dem Mineralwasser. Ich habe hierbei abermals die Bemerkung gemacht, dass man nicht ganz sicher vor einem Irrthum ist, wenn man die Schriftzüge in den Aetzgrund nicht mit einer Nadel von weichem Metall, etwa von Gold, eingräbt.

Die Prüfungen auf Baryt und Strontian, welche weiter unten vorkommen, zeigten, dass auch von diesen Substanzen das Wasser nichts enthält.

Quantitative Bestimmung der freien und lose gebundenen Kohlensäure in dem Mineralwasser.

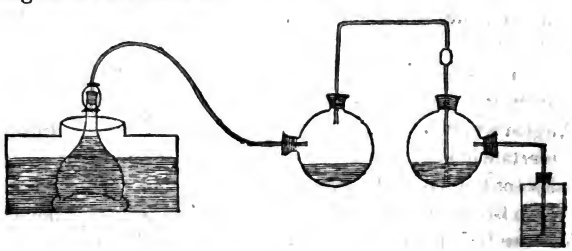
Diese Bestimmung konnte zwar nicht unmittelbar an der Quelle vorgenommen werden, und desshalb könnten die erhaltenen Resultate weniger zuverlässig erscheinen; nichts desto weniger habe ich Grund, dieselben für so genau zu halten, als es überhaupt die chemische Analyse gestattet.

Das zu dieser Untersuchung angewandete Wasser, war zu drei verschiedenen Zeiten, in der Mitte des Mays, August's und Septembers vorigen Jahres mit Sorgfalt durch Untertauchen der, vorher mit dem Mineralwasser ausgeschwenkten, Glasflaschen geschöpft worden. Die Flaschen waren bis auf einen Raum von 1 bis $1\frac{1}{2}$ C. Z., welcher von Wasser leer blieb, angefüllt, und der vollkommen dichte Verschluss mittelst eines Korkes und Harzes verhinderte jeden Verlust von Kohlensäure.

Eine solche, mehr als Ein Pfund Mineralwasser enthaltende Flasche wurde, nachdem der Harzverschluss entfernt worden, bei niedriger Lufttemperatur gewogen, um nach Beendigung des Versuches durch abermaliges Wägen der gereinigten und getrockneten Flasche und des Korkes die Quantität des angewandten Mineralwassers erfahren zu können. Hierauf wurde sogleich die Flasche auf einen Strohkranz in ein, mit kaltem Wasser hinlänglich ange-

Digitized by Google

fülltes, blechernes Gefäss von solcher Höhe gestellt, dass der Hals der Flasche frei blieb. Mittelst eines biegsamen Rohres von Zinn wurde nun die Flasche mit einem Apparate zur Absorption der Kohlensäure in Verbindung gesetzt. Es konnte dabei kein namhafter Verlust von Kohlensäure Statt finden, indem der an das zinnerne Rohr befestigte Kork auf den in der Flasche gesetzt und eingedrückt wurde, während gleichzeitig die um das Rohr fest gebundene nasse Rindsblase auch um den Hals der Flasche luftdicht befestigt wurde. Da die Kohlensäure in dem erkalteten Mineralwasser nur eine geringe Spannung hat, so kann man auch ohne erheblichen Nachtheil für die Genauigkeit des Versuches den Kork schnell aus der Flasche ziehen und das zinnerne Rohr sogleich anfügen. Mit dem Rohre waren bereits drei Absorptionsgefässe in Verbindung gesetzt worden, in denen sich eine angemessene Menge von Barytwasser oder Chlorcalciumauflösung mit Ammoniak befand. Unser Apparat wird sich leicht in der beigefügten Zeichnung übersehen lassen.



Das Wasser des Wasserbades wurde nun allmälig bis zum lebhaften Kochen erhitzt und 1 bis 1½ Stunden lang darin erhalten, während welcher Zeit der grösste Theil der Kohlensäure unter Blasenwerfen aus dem Mineralwasser entwich und von den vorgeschlagenen Flüssigkeiten absorbirt wurde. Die Absorption des kohlensauren Gases wird durch ein sanftes Bewegen der Glaskugeln, was, der Biegsamkeit des zinnernen Rohres wegen, ohne Beschädigung des luftdichten Verschlusses geschehen kann, sehr befördert, und bei einigem Aufmerken auf das Steigen der

Digitized by Google

Flüssigkeit in die Kugel der zweiten Gasleitungsröhre von Glas kann man selbst die Absorption des Gases so leiten, dass weder zu Anfange der Operation aus der letzten, mit nasser Blase leicht verschlossenen Flasche viel atmosphärische Luft entweicht, noch nach Beendigung der Operation ein namhaftes Zurücktreten der Flüssigkeit Statt findet. Dann bekommt man auch allen kohlensauren Baryt oder Kalk in den beiden Glaskugeln allein. Da das Mineralwasser in der Flasche Raum genug hat, sich auszudehnen, so kann auch nichts davon übergeworfen, und so das entstandene kohlensaure Salz durch Nebenfällungen verunreiniget werden.

Nach Verlauf von 24 Stunden wurde das Mineralwasser in eine hinlänglich geräumige Digerirflasche ausgegossen und diese wieder mit dem Zinnrohre verbunden. Nunmehr konnte durch die stärkere Hitze eines Sandbades das Mineralwasser bis zum vollen Sieden erhitzt und die Kohlensäure so vollständig ausgetrieben werden, als es durch das ein- bis zweistündige Kochen eines kohlensäurehaltigen Wassers, das zugleich kohlensaure Salze, namentlich kohlensaures Natron enthält, überhaupt möglich ist.

Die Niederschläge von kohlensaurem Baryt oder Kalk wurden auf Filter geworfen und dabei der Zutritt der atmosphärischen Luft möglichst verhindert. Zum Auswaschen derselben diente bis zum Kochen erhitztes und wieder abgekühltes Wasser. Der kohlensaure Baryt wurde mässig geglühet, der kohlensaure Kalk aber noch nicht bis zum Braunglühen erhitzt. Dass die Filter hier, wie in allen Fällen, wo es zulässig ist und die Genauigkeit der Versuche es erfordert, verbrannt und dabei die Wirkungen des stärkern Feuers und der Papierkohle auf die noch anhängenden Niederschläge berücksichtigt wurden, wird besonders zu erwähnen kaum nöthig seyn.

Ich glaube hierbei eines Umstandes gedenken zu müssen, welcher Veranlassung zu Irrthümern werden kann. Ist nämlich das Barytwasser aus Schwefelbaryum und Kupferoxyd dargestellt worden, ohne dass eine längere Dige-

Digitized by Google

stionswärme die Zersetzung vollendete, so schlägt das Barytwasser den Bleizucker zwar weiss nieder, und löst auch, in Ueberschusse zugesetzt, den Niederschlag vollkommen wieder auf; dennoch aber kann dasselbe noch nicht für tauglich zur Bestimmung der Kohlensäure angesehen werden, wenn nicht zugleich die Reinheit desselben von Schwefel durch Kochen mit Salzäure, wobei kein Schwefelwasserstoff entweichen darf, ausgemittelt worden ist. Ob der durch Bleizucker nicht entdeckbare Schwefel in dem Barytwasser in dem Zustande von unterschwefeliger Säure vorkomme, oder in einer andern Verbindung, darüber kann ich keine entscheidenden Versuche vorbringen, und muss mich für jetzt mit der Bemerkung begnügen, dass der durch Kohlensäure aus solchem Wasser gefällte und geglühete kohlensaure Baryt eine nicht geringe Menge von Schwefelbaryum enthält.

Um die Genauigkeit und Zuverlässigkeit des beschriebenen Verfahrens zur Bestimmung der freien Kohlensäure zu constatiren, sind zuvörderst mehrere Versuche mit einigen Modificationen der Methode von mir angestellt und dann erst die drei Bestimmungen vorgenommen worden, deren Resultate in nachstehender Tabelle zusammengedrängt sind. Den Berechnungen liegen die Angaben von *Biot* und *Arago* zum Grunde, denen zufolge 1 Liter atmosphärische Luft bei 0° C. und 0^{m}76 Barometerstand 1,2991 Grm. wiegt, nebst den Bestimmungen von *Berzelius* und *Dulong*, welche Naturforscher das specifische Gewicht der Kohlensäure bei derselben Temperatur und demselben Luftdrucke zu 1,5245 angaben. Diesem nach wird 1 Liter Kohlensäure bei 0° C. und 0^{m}76 Barometerstand 1,98047815 Grm. wiegen.

Anzahl der Versuche.	Angewandtes Mineralwasser. Grm.	Gewonnener kohlensaurer Baryt. Grm.	Gewonnener kohlensaurer Kalk. Grm.	Gehalt an Kohlensäure. Grm.	In 1000 Theilen des Mineralwassers.	Kohlensäure in Par. C. Z. in 16 Unzen des Mineralwassers.	Kohlensäure in Rheinl. C. Z. in 16 Unzen des Mineralwassers.
I.	531,2	5,651	—	1,2666	2,38447	28,94246	32,08903
II.	566	6,7475	—	1,51228	2,67187	32,4333	35,95933
III.	504	—	3,177	1,38381	2,75551	33,4493	37,08584

Digitized by Google

Die Abweichung zwischen den Resultaten des ersten und der beiden anderen Versuche bin ich geneigt dem Umstande beizumessen, dass das Mineralwasser im ersten Versuche bei hoher Lufttemperatur und zu einer Tageszeit geschöpft worden war, wo die Quelle fortwährend benützt und beunruhigt wurde. Die Differenz zwischen dem II. und III. Versuche mag die Richtigkeit unserer Angabe eher bestätigen, als entkräften; denn abgesehen davon, dass beim Füllen der Flaschen durch irgend einen Zufall eine kleine Menge des kohlensauren Gases wirklich entschlüpft seyn könnte, suche ich dieselbe darin, dass das zweite Auskochen des Wassers im Versuche (II) nicht in dem oben beschriebenen grössern Apparate, sondern nur in einer mit einem einfachen Gasleitungsrohre versehenen Digerirflasche vorgenommen wurde, wobei denn die übergehenden heissen Wasserdämpfe das vorgeschlagene Barytwasser sehr stark erhitzten und selbst eine Erneuerung desselben nothwendig machten. Dagegen glaube ich das Resultat des dritten Versuchs als völlig genau ansehen zu können.

Quantitative Bestimmung und Analyse der fixen Bestandtheile des Mineralwassers.

Der eingeschlagene Weg der Analyse der fixen Bestandtheile unsers Mineralwassers weicht von dem gewöhnlich befolgten ein wenig und vornämlich darin ab, dass durch öfters wiederholte Bestimmug der näheren Bestandtheile der Salze, den möglichsten Grad der Genauigkeit zu erreichen, versucht ward, indem wir weder genügende Scheidungsmethoden für die in Wasser löslichen Salze kennen, noch, wenn wir solche kennten, anzugeben vermöchten: welches die wahre chemische Constitution der Auflösung eines Salzgemisches ist, den Fall ausgenommen, wo die Quantität eines Salzes die stöchiometrische Menge überschreitet. Wenn hierbei die alte wohlbegründete Ansicht, dass die Mineralwasser blose Auflösungen von verschiedenen Substanzen, namentlich Salzen in Wasser seyen, festgehalten worden, so ist dieses auch auf die Gefahr hin

Digitized by Google

geschehen, dass dieselbe hin und wieder allzu nüchtern erscheinen möchte, da uns der Zauber der Natur unter unsern Füssen kein anderer dünkt, als der, den wir mit Augen sehen und mit Händen greifen mögen.

Damit unnütze Wiederholungen vermieden werden, will ich im Voraus bemerken, dass den Berechnungen im Folgenden die Mischungsgewichte zu Grunde gelegt sind, welche ich in den von mir enworfenen: „*Synoptischen Tabellen über die chemischen Verbindungen der ersten Ordnung* (Taf. I. II. Jena, 1830)" als die genauesten angenommen habe, und zwar: $O = 8{,}013$; $Ch = 35{,}470$; $S = 16{,}119$; $C = 6{,}125$; $K = 39{,}257$; $Na = 23{,}310$; $Ba = 68{,}662$; $Ca = 20{,}515$; $Mg = 12{,}689$; $Mn = 27{,}716$; $Fe = 27{,}181$; $Pb = 103{,}729$; $Ag = 108{,}305$.

I.

Die Analyse des Mineralwassers wurde, wie gewöhnlich, damit begonnen, eine abgewogene Quantität des Wassers in einer Porcellanschale zu verdampfen und den Rückstand so lange in der Schale auszutrocknen, bis sein Gewicht nicht weiter vermindert wurde. Da der Rückstand nicht ohne eine Zersetzung zu erleiden, geglühet werden konnte, und das Wägen einer erwärmten mässig grossen Porcellanschale leicht kleine Differenzen darbietet, so ist die Bestimmung des festen Rückstandes von 796 Grm. Mineralwasser zu 1,0505 Grm., oder von 1000 Gewichtstheilen des Wassers zu 1,31973 Theilen nur annäherungsweise genau. Etwas höher zeigte sich das Gewicht sämmtlicher fixen Bestandtheile, als der trockene Rückstand mit heissem Wasser ausgelaugt und das Unlösliche wieder getrocknet und gewogen worden, während der Rückstand von 504 Grm. Wasser ebenfalls ausgelaugt und und das Aufgelöste zur Trockenheit gebracht und dem Gewichte nach bestimmt wurde. Hiernach ergaben sich als fixe Bestandtheile in 1000 Theilen des Wassers:

Auflösliche Theile . . .	0,58135	Gewichtstheile.
Unauflösliche Theile . .	0,78455	„ „ „ „
	1,36590	Gewichtstheile.

Digitized by Google

II.

Da während des Verdampfens von 796 Grm. Mineralwasser letzteres nach und nach ausgegossen wurde, so setzte sich der grössere Theil des aufgelösten Eisens schon in der Flasche als kohlensaures Eisenoxydhydrat ab, welches, in Salzsäure aufgelöst und durch Ammoniak gefällt, nach dem Glühen 0,0245 Grm. Eisenoxyd lieferte, und bei der Prüfung auf Mangan, Kalk und auch Cerium mit Oxalsäure, völlig rein erschien.

III.

Der übrige feste Rückstand von 796 Grm. Mineralwasser wurde mittelst lauwarmen Wassers seiner löslichen Theile vollständig beraubt. Die Auflösung, welche 73,570 Grm. wog, wurde in zwei ganz gleiche Theile getheilt.

A.) Aus der einen Hälfte der Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem Kali der Kalk gefällt; der geringe Niederschlag lieferte durch Glühen 0,0042 Grm. ätzenden Kalk, was auf die ganze Flüssigkeit und dann auf 1000 Gewichtheile des Wassers berechnet, 0,01055 Th. Aetzkalk beträgt.

Eine zweite Bestimmung des, in dem wässerigen Auszuge des Rückstandes von 742,7 Grm. Mineralwasser enthaltenen Kalkes, wobei Kalk und Talkerde durch kohlensaures Kali gemeinschaftlich gefällt und dann weiter von einander geschieden wurden, ergab 0,00942 Th. Kalk auf 1000 Th. des Mineralwassers.

B.) Aus der Flüssigkeit wurde hierauf die Talkerde durch phosphorsaures Natron und Aetzammoniak niedergeschlagen. Nachdem das Doppelsalz der Talkerde, während mehrstündigen Stehens in einem bedeckten Cylinder, sich vollständig abgesetzt hatte, wurde dasselbe mit ammoniakhaltigem Wasser ausgesüsst, getrocknet und geglühet. Sein Gewicht betrug für die ganze Flüssigkeit 0,1276 Grm. Da, zufolge directer Versuche, 100 Th. desselben 37 Th. Talkerde anzeigen, so ergeben sich aus der genannten Menge desselben 0,047212 Grm. Talkerde für 796 Grm. Mineralwasser, oder 0,05930 Th. dieser Erde für 1000 Th. des Wassers.

Digitized by Google

C.) Die andere Hälfte der wässerigen Auflösung der Salze wurde mit salpetersaurem Baryt versetzt. Der entstandene Niederschlag wog nach dem Glühen 0,1717 Grm., was auf 1000 Th. des Mineralwassers 0,43140 Th. ausmachte. Derselbe bestand aus schwefelsaurem mit wenig kohlensaurem Baryt, daher effervescirte er auch in geringem Grade mit diluirter Salzsäure, und die Auflösung erlitt auch auf Zusatz von Aetzammoniak keine Trübung von etwa vorhandenem kohlensauren Baryt.

Zur quantitativen Bestimmung des kohlensauren Baryts in diesem Niederschlage wurde ein, ganz auf dieselbe Weise gewonnenes, Gemisch dieser beiden Barytsalze, die von 566 Grm. Mineralwasser herrührten und zusammen 0,2482 Grm. wogen, mit diluirter Salzsäure in der Kälte übergossen und der aufgelöste Baryt wieder durch Schwefelsäure gefällt. Der erhaltene schwefelsaure Baryt von 0,0135 Grm. an Gewicht war aber 0,0114 Grm. kohlensaurem Baryt äquivalent, und das Gemenge musste daher aus 0,2368 Grm. schwefelsaurem und 0,0114 Grm. kohlensaurem Baryt bestanden haben. Wird die Berechnung auf 1000 Th. des Mineralwassers angestellt, so ergiebt sich, dass die leicht löslichen schwefelsauren und kohlensauren Salze darin

0,41837 Th. schwefelsauren Baryt
und 0,02014 „ kohlensauren Baryt.
0,43851 Th.

geben würden, in denen 0,14380 Th. Schwefelsäure und 0,00457 Th. Kohlensäure enthalten sind.

D.) Nach Fällung der Schwefelsäure nnd Kohlensäure wurde das Chlor durch salpetersaures Silber niedergeschlagen, und das Chlorsilber nach starkem Austrocknen sammt dem Filter gewogen. Der Gehalt desselben an Chlor, auf 1000 Th. des Mineralwassers berechnet, ergab 0,18379 Th. an Chlor.

Ein auf demselben Weg erhaltener Niederschlag von Chlorsilber, welchen die löslichen Salze von 566 Grm. Mineralwasser gegeben hatten, und dessen Gewicht durch Einäschern des Filters noch genauer ausgemittelt wurde,

Digitized by Google

zeigte dagegen für 1000 Th. des Mineralwassers 0,18872 Th. Chlors an, welche Bestimmung für die genauere anzusehen ist.

In beiden Fällen war aber, wie es zu geschehen pflegte, dem Chlorsilber etwas, durch das Tageslicht reducirtes Silber beigemengt, insoferne nämlich kalte, wenig starke Salpetersäure, die mit dem Chlorsilber in Berührung gesetzt und nachher verdünnt worden, eine schwache Reaction auf Silber darbot.

E.) Aus der Flüssigkeit wurde hierauf mit Schwefelsäure und Salzsäure der Ueberschuss von zugesetztem Baryt und Silber entfernt, um in der Flüssigkeit den Gehalt der Alkalien zu bestimmen. Die Schwierigkeiten, welche sich in diesem Theile der chemischen Analyse finden und durch die Gegenwart der Talkerde noch um vieles vermehrt werden, sind allzu bekannt, als dass es überflüssig erscheinen möchte, die verschiedenen Wege, auf denen ich zu grösserer Genauigkeit zu gelangen versuchte, zu bezeichnen.

Die Reaction des Chlorplatins auf Kali giebt zwar ein gutes und, wie ich glaube, das beste Prüfungsmittel für Kali an die Hand; allein die quantitative Bestimmung dieser Salzbasis mittelst Chlorplatins wird um so unzuverlässiger, je geringer die Menge derselben gegen die des begleitenden Natrons ist. Dagegen darf man die grösste Schärfe der Bestimmung erwarten von einer Berechnung, die auf eine genaue Ausmittelung der Quantität von Schwefelsäure, oder auch Chlor, durch welche die unbekannten Mengen beider Blasen gesättigt werden, gestützt ist.

Wenn man das Gewicht des wasserfreien neutralen Salzgemisches $= S$, die Menge der ausgemittelten Schwefelsäure darin $= A$ setzt; und wenn SO^3, KO, NaO die Mischungsgewichte der Schwefelsäure, des Kalis und Natrons, x aber die unbekannte Menge von Kali, und y die von Natron bezeichnet: so lassen sich leicht folgende Gleichungen ableiten.

Digitized by Google

$$\frac{\left\{(S-A).\ \frac{SO^3}{NaO}\right\} - A}{\frac{SO^3}{NaO} - \frac{SO^3}{KO}} = x$$

$$\frac{A - \left\{(S-A).\ \frac{SO^3}{KO}\right\}}{\frac{SO^3}{NaO} - \frac{SO^3}{KO}} = y$$

An der Genauigkeit, welche diese oder andere Formeln versprechen, lässt sich zwar nicht zweifeln, allein die Data zu liefern, die denselben zur Basis dienen, ist mit den grössten Schwierigkeiten verknüpft. Letztere bestehen besonders darin, dass wir kein passendes Scheidungsmittel für die Talkerde kennen, durch dessen Hülfe es leicht möglich gemacht würde, die letzten Spuren dieser Erde vollständig aus dem Salzgemische zu entfernen. Gleichwohl kann dieselbe auf verschiedenen Umwegen so weit in dem Salzgemische vermindert werden, dass sie, ungeachtet ihrer grossen Sättigungscapacität, nicht mehr bedeutend auf die Berechnung influirt. Und da ausserdem die angegebenen Gleichungen die Analyse controlliren, und auch zugleich auf einen Gehalt an Lithion, wenn derselbe nicht allzu klein in dem Salzgemisch ist, aufmerksam machen müssen: so habe ich mit Hülfe derselben die Menge von Kali und Natron in unserm Mineralwasser vorzugsweise zu bestimmen gesucht.

Zu dem Ende wurde die mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit eingeengt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Oxalsäure versetzt. Nachdem die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft und das Salz unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak geglühet worden, wog letzteres 0,2197 Grammen. Beim Wiederauflösen desselben in Wasser hinterblieb noch etwas Talkerde, welche dem durch Oxalsäure bewirkten Niederschlage beigefügt und mit demselben zugleich geglühet wurde. Das Gewicht beider geglüheten Erden betrug zusammen 0,0224 Grm., während dasselbe, wenn die Talkerde wäre vollständig

Digitized by Google

abgeschieden worden, nach den früheren Bestimmungen unter (III. *A* und *B*) 0,0263 Grm. hätte seyn müssen. Mithin mussten noch 0,0039 Grm. Talkerde, oder 0,0114 Grm. Bittersalz in dem geglüheten schwefelsauren Natron und Kali enthalten seyn, nach deren Abzug für das blose Alkalisalz 0,2083 Grm. übrig bleiben.

Eine genaue Prüfung des aufgelösten Salzes zeigte dann auch diesen Rückhalt an Talkerde, aber weder Chlor, noch überschüssige Schwefelsäure, und desshalb verwitterte auch das übrigens unregelmässig krystallisirende Salz an trockner Luft. Die Menge der darin enthaltenen Schwefelsäure ergab sich mit Hülfe von Chlorbaryum zu 0,1257 Grammen. Werden hiervon 0,0075 Grm. für die mit der rückständigen Talkerde verbundene Schwefelsäure abgezogen, so bleiben 0,1182 Grm. Schwefelsäure übrig, welche mit 0,0901 Grm. Kali und Natron 0,2083 Grm. Alkalisalze constituiren mussten. Die hierauf gegründete Berechnung des Kalis und Natrons lehrte indessen, dass in Folge der unvollständigen Scheidung der Talkerde oder auch der mehrmals wiederholten Manipulationen des Salzes, irgend ein Beobachtungsfehler, so gering derselbe auch mochte gewesen seyn, Statt gefunden haben müsse.

Daher wurde denn aus der Flüssigkeit der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure fortgeschafft, und das zur Trockne gebrachte Salz abermals geglühet. Der Auflösung desselben wurde hierauf eine angemessene Menge von Chlorplatin hinzugesetzt und die Ausscheidung des Chlorplatinkaliums, sowohl durch Zusatz von Weingeist, als auch durch wiederholtes gelindes Verdampfen der Flüssigkeit, befördert. Das Gesammtgewicht des Chlorplatinkaliums betrug auf 0,2197 Grm. des Salzes 0,048 Grm., welche, wenn 100 Theile dieses Doppelsalzes 19,60 Th. Kali entsprechen, 0,0094 Grm. Kali anzeigen.

Durch Verdampfen der Flüssigkeit zur Trockne und durch Glühen des Salzes konnte nun das Platin entfernt werden, so dass beim Auslaugen des geglüheten Rückstands eine Auflösung sich bildete, aus welcher vollkommene und leicht an der Luft zerfallende Prismen des Glaubersal-

Digitized by Google

zes anschossen. Mit diesem Salze wurden nun auch die Löthrohrversuche, die zur chemischen Ausmittelung des Glaubersalzes dienen und bekannt genug sind, vorgenommen. Als aber das fatiscirte Salz mit wenig kaltem Wasser übergossen, und, was sich nicht sogleich auflösen wollte von der Flüssigkeit getrennt wurde, fand sich, dass in diesem weniger leicht auflöslichen Theile des Salzes noch eine, wenn gleich geringe Menge von Kali enthalten war, die ungeachtet aller Sorgfalt durch Chlorplatin nicht hatte getrennt werden können. Indessen ergab eine nochmalige Bestimmung der Schwefelsäure in 0,153 Grm. dieses Salzes mittelst essigsauren Baryts, dass weder der Rückhalt an Kali, noch an Talkerde in dem schwefelsauren Natron namhaft waren, indem jene Menge des Salzes 0,2535 Grm. schwefelsauren Baryt, welche ein Aequivalent für 0,1550 Grm. völlig reinen Glaubersalzes sind, lieferte.

Demnach würden also die angewandten 0,2197 Grm. Glaubersalz, ausser 0,0114 Grm. Bittersalz, noch 0,0094 Grm. reines Kali oder 0,0174 Grm. schwefelsaures Kali enthalten haben, so dass als Rest 0,1909 Grm. für das reine schwefelsaure Natron bleiben, worin 0,0863 Grm. Natron enthalten sind. Und diesen Bestimmungen nach kämen dann in 1000 Th. Mineralwassers vor 0,02367 Th. an Kali und 0,20427 Th. an Natron.

Da indessen die Menge der Talkerde nicht direct in dem Salzgemische bestimmt, sondern in Folge eines andern Versuches nur berechnet worden war, und da die Scheidung des Kalis durch Chlorplatin, wie es sich auch hier zeigte, nicht sehr genau ist: so wurden noch andere Versuche, der Wahrheit näher zu kommen, angestellt. Es wurde nämlich die wässerige Auflösung der löslichen Salze von 743 Grm. Mineralwasser mit 0,2 Grm. geglühetem kohlensauren Kali zur Trockne verdampft, das Salz wieder in Wasser gelöst und die kohlensauren erdigen Salze durch ein Filter getrennt. Aus der Flüssigkeit wurde das Kali durch Weinsteinsäure möglichst vollständig gefällt. Der mit Spiritus ausgewaschene Weinstein betrug zusammen 0,353 Grm. Nun enthalten 100 Th. Weinsteins nach der

Digitized by Google

Analyse von *Berzelius* 24,80 Th. Kali; nach dem M. G. des Weinsteins zu 189,413 aber 24,955 Proc. Kali, und demnach entsprechen 0,353 Grm. Weinstein 0,0881 Grm. Kali. Die hinzugesetzten 0,2 Grm. kohlensauren Kalis enthielten aber 0,1362 Grm. reines Kali, und es waren daher 0,0481 Grm. Kali weniger, als zugesetzt, durch die Weinsteinsäure wieder abgeschieden worden. — Nachdem die Flüssigkeit verdampft und der Rückstand so stark geglühet worden, als zur Zerstörung der Weinsteinsäure hinreichte, wurde das Salz auf gewöhnliche Weise in schwefelsaures umgeändert, und dann die Schwefelsäure darin mit essigsaurem Baryte bestimmt. Die Berechnungen nach den oben angegebenen Formeln zeigten nun, dass das schwefelsaure Salz, dessen ursprüngliches Gewicht 0,3897 Grm. war, aus

0,0561	Grm.	Kali
0,1254	„	Natron
0,2082	„	Schwefelsäure
0,3897	Grm.	

bestand, so dass also nach Abzug von 0,0481 Grm. Kali, als dem Rückhalte des hinzugesetzten Kalis, 0,0080 Grm. Kali, welche in dem Mineralwasser ursprünglich enthalten sind, übrig bleiben. Und in 1000 Gewichtstheilen des Wassers kommen also vor:

Kali . . . 0,01076 Th.
und Natron . . 0,16877 Th.

Aus der Uebereinstimmung zwischen der Berechnung des schwefelsauren Salzes nach obigen Gleichungen und der Menge der durch den Versuch gefundenen Schwefelsäure in demselben geht auch wieder hervor, dass kein Lithion in dem Salz enthalten war. Auch wurde dieses noch durch einen directen Versuch mit der, von dem überschüssigen Baryt durch Schwefelsäure befreieten, Flüssigkeit bestätigt, indem dieselbe mit Phosphorsäure und überschüssigem kohlensauren Natron eingetrocknet wurde. Die wenigen Flocken, welche sich beim Wiederauflösen der Salzmasse in Wasser ausschieden, rührten noch von einer Spur Talkerde her, da dieselben auch auf Zusatz von basischem

Digitized by Google

phosphorsauren Ammoniak in der Flüssigkeit unmittelbar entstanden.

In Betracht, dass beim Glühen der weinsteinsauren Salze immer eine geringe Verflüchtigung von Kalium und Natrium Statt finden konnte, so sehr dieses auch zu vermeiden gesucht wurde, schien das Resultat dieser letzteren Versuche mehr zur Ausmittelung des Verhältnisses zwischen Kali und Natron in dem Mineralwasser, als zur absoluten quantitativen Bestimmung dieser Salzbasen gereichen zu können. Und so mochte denn noch eine dritte Bestimmung derselben nothwendig seyn, um keine Ungewissheit zu lassen. Es wurde daher die wässerige Auflösung der Salze in dem Rückstande von 539,2 Grm. Mineralwasser mit Aetzbaryt zur Fällung der Talkerde versetzt, der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure fortgeschafft, der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt und das Alkalisalz durch Verdampfen zur Trockne und durch Glühen in völlig neutrales schwefelsaures Salz verwandelt, dessen Gewicht 0,235 Grm. ausmachte. Die Schwefelsäure in demselben wurde mittelst essigsauren Baryts zu 0,130703 Grm. gefunden, wonach denn als Zusammensetzung des Salzgemisches sich herausstellten:

0,007285	Grm.	Kali
0,097087	„	Natron
0,130703	„	Schwefelsäure
0,235075	Grm.	

Die Differenz in den letzten Ziffern liegt ausserhalb den Grenzen der Beobachtung, jedoch kann sie auch mit veranlasst worden seyn durch die auch diesem Salze noch beigemischten Spuren von Talkerde. Der Wahrheit am meisten entsprechend dürfte dann die Bestimmung seyn, der zu Folge 1000 Gewichtstheile Mineralwassers enthalten müssen:

Kali . . . 0,01351 Th.
und Natron . . 0,18005 Th.

IV.

Die im Vorhergehenden als im Wasser löslichen Be-

Digitized by Google

standtheile von 1000 Th. des Mineralwassers angegebenen Säuren und Salzbasen sind:

Kalk (nach *A*)	0,01055	Gewichtsth.
Talkerde (nach *B*) . . .	0,05930	„ „
Schwefelsäure (nach *C*) .	0,14380	„ „
Kohlensäure (nach *C*) . .	0,00451	„ „
Chlor (nach *D*)	0,18872	„ „
Kali (nach *E*)	0,01351	„ „
Natron (nach *E*)	0,18005	„ „
	0,60044	Gewichtsth.

Der Mangel an einem von der Wissenschaft gebotenen Principe für die Bestimmung der chemischen Constitution einer Auflösung von mehreren, nach ihren Mischungsgewichten vereinigten, Säuren und Salzbasen gestattet eine grosse Willkür in der Ansicht über ihre Vereinigung zu Salzen, und schwerlich wird dieselbe jemals ganz beseitigt werden. Nur da, wo ein Salz in grösserer Menge, als in dem stöchiometrischen Verhältnisse vorkommt, wie in unserm Falle das Chlornatrium, kann mit Zuverlässigkeit ein Theil desselben als unzersetzt in der Auflösung betrachtet werden. Gewöhnlich nimmt man an, dass diejenigen Salze, welche auskrystallisiren, auch in der Auflösung existiren, und da die weniger löslichen Salze leichter krystallisiren, so musste die geringere Löslichkeit der Salze zur Norm dienen bei der Berechnung der einzelnen Salze in einem Salzgemische. Es ist leicht einzusehen, wie diese Annahme von mehreren Chemikern, namentlich von *Murray*, Widerspruch erfahren konnte, der aber, unseres Bedünkens, eben so wenig durch eine innere Nothwendigkeit begründet ist. Wenn mithin jene ältere Ansicht auf unsern Fall in Anwendung gebracht wird, so müssen die aufgefundenen Säuren und Salzbasen folgende Salze bilden:

Schwefelsauren Kalk	0,02539	Th.
Schwefelsaures Kali	0,02498	„
Schwefelsaure Talkerde . . .	0,17430	„
Schwefelsaures Natron	0,00343	„
Kohlensaures Natron	0,01089	„
Chlornatrium	0,31275	„
	0,55174	Th.

Digitized by Google

Bei dieser Berechnung bleiben nur 0,00508 Th. Natron übrig, was der schwierigen Bestimmung des Natrons wegen, auch wohl ausser Acht gelassen werden könnte.

Auf das Verfahren, die einzelnen Salze in einem Salzgemische mit Hülfe des Weingeistes direct quantitativ zu bestimmen, findet nicht allein das bereits Bemerkte seine Anwendung, sondern es werden die Resultate auch noch dadurch prekär, dass die meisten Alkalisalze keinesweges ganz unauflöslich im Weingeiste sind, und dass Erfahrungen vorliegen, aus denen hervorzugehen scheint, dass sich in Weingeist lösliche Salze erzeugen können, wenn mehrere darin unlösliche der Einwirkung dieses Menstruums ausgesetzt werde. Da indessen irgend eine Angabe bestimmter Salze in den Mineralwassern herkömmlich verlangt wird, so sind denn nach der gewöhnlichen Weise noch folgende Versuche in dieser Beziehung von mir angestellt worden, ohne dass ich den Resultaten derselben eine grössere Glaubwürdigkeit beilege, als sie der Natur der Sache nach verdienen.

Es wurden die auflöslichen Salze von 504 Grm. Mineralwasser gut ausgetrocknet und innerhalb 24 Stunden einige Male mit der etwa zehnfachen Menge Weingeistes von 84% übergossen und jedes Mal mehrere Stunden damit in einer verschlossenen Flasche in Berührung gelassen. Nach Verflüchtigung des Alkohols wurde der Rückstand mit Alkohol von 98% ebenfalls in der Kälte und unter Abschluss der Luft behandelt, und nach 24 Stunden mit frischem Alkohol das Ausziehen wiederholt. Hierbei hatten sich aber nur 0,053 Grm. aufgelöst, was mithin für 1000 Th. Mineralwassers 0,10516 Th. beträgt. Dass dabei kein Zufall, wodurch die Löslichkeit der Salze vermehrt oder vermindert worden, mitgewirkt hatte, lehrte ein anderer Versuch, der, auf dieselbe Weise durchgeführt, 0,10496 Th. in starkem Alkohol auflöslicher Salze für 1000 Th. Mineralwasser angab.

Dieses Aufgelöste bestand in *Chlormagnesium*. Dasselbe zerfloss sehr leicht an der Luft, löste sich mit Hinterlassung einiger Flocken in Wasser auf, da das nothwendige starke Austrocknen ohne Zweifel eine geringe Menge Chlor

Digitized by Google

verflüchtigt hatte, krystallisirte in deutlichen Prismen, unter denen keine Kochsalzwürfel deutlich zu bemerken waren, und zeigte sich endlich frei von Kalk, aber nicht vollkommen frei von Schwefelsäure.

Der im Weingeiste von 84% aufgelöst gewesene Theil des Salzes enthielt viel Chlor und Schwefelsäure, ferner Talkerde, Natron und Kali, und nichts Anderes konnte derselbe seyn, als ein Gemenge von *Kochsalz*, welches leicht auskrystallisirte, *Chlorkalium* und *Bittersalz*.

Der in Weingeist unauflösliche Theil der Salze endlich hinterliess beim Auflösen in Wasser *etwas kohlensaure Talkerde*, reagirte alkalisch von *kohlensaurem Natron*, und enthielt vorzugsweise *schwefelsaures Natron* und *schwefelsaure Talkerde*. Ausserdem fand sich noch *Kochsalz* darin nebst *Kalk*, aber kein Kali.

Wird nun auf den Grund dieser Versuche die Berechnung der Salze vorgenommen, und der dabei übrig bleibende Antheil des Natrons von 0,00516 Th. als 0,00980 Th. kohlensaures Natron mit in Rechnung gebracht, und wird endlich der Umstand, dass eine geringe Menge der Talkerde mit dem kohlensauren Natron ein Doppelsalz bildete, seiner Geringfügigkeit wegen, unbeachtet gelassen: so ergeben sich als auflösliche Salze in 1000 Gewichtstheilen des Mineralwassers:

Schwefelsaurer Kalk . . .	0,02589	Gewichtsth.
Schwefelsaure Talkerde . .	0,04145	„ „
Schwefelsaures Natron . .	0,18086	„ „
Kohlensaures Natron . . .	0,02069	„ „
Chlornatrium	0,16757	„ „
Chlorkalium	0,02136	„ „
Chlormagnesium	0,10516	„ „
	0,56248	Gewichtsth.

V.

Der in mässig warmem Wasser unauflösliche Theil des Rückstandes von 796 Grm. Mineralwasser, 0,600 Grm. wiegend, löste sich in diluirter Salpetersäure leicht und unter Aufbrausen, jedoch nicht gänzlich auf. Nach vorgenommener Filtration wurde die Flüssigkeit in zwei abgewogene Theile getheilt, von denen der eine

Digitized by Google

A) in der Kälte mit kohlensaurem Natron zur Fällung des Eisens versetzt wurde. Das Eisenoxyd wog nach dem Glühen 0,0098 Grm. und betrug für die ganze Auflösung 0,0130 Grammen. Eine Prüfung desselben auf Alaunerde gab die Abwesenheit dieser Erde zu erkennen. Der Gesammtbetrag an ausgeschiedenem Eisenoxyd ist mit Hinzurechnung des unter (II.) bestimmten Oxydes 0,0375 Grm., mit 0,0337 Grm. Eisenoxydul correspondirend, demgemäss 1000 Th. Mineralwasser 0,04233 Th. Eisenoxydul enthalten, und 0,04714 Th. Eisenoxyd gegeben haben würden.

In einem zweiten Versuch, in welchem 539,2 Grm. Mineralwasser so lange der Luft ausgesetzt blieben, bis alles Eisen als kohlensaures Eisenoxyd niedergefallen war, wurde der freiwillige Niederschlag in Salzsäure aufgelöst und dann aus der stark sauren Auflösung das Eisenoxyd mit Aetzammoniak gefällt, welches im geglüheten Zustande 0,026 Grm. wog. Diese aber entsprechen 0,02334 Grm. Eisenoxydul, und für 1000 Th. des Mineralwassers 0,04328 Theile Eisenoxyduls.

Noch eine dritte Bestimmung desselben wurde mit dem festen Rückstande von 531,2 Grm. Mineralwasser vorgenommen. Aus der Auflösung des Rückstands in der eben nöthigen Menge von Salzsäure wurde, nachdem noch eine gute Menge von Salmiak hinzugefügt worden, das Eisenoxyd durch Ammoniak niedergeschlagen und sogleich durch ein Filter getrennt. Seine Menge betrug nach dem Glühen 0,025 Grm., und diese sind äquivalent 0,02244 Grm. Eisenoxydul. 1000 Theile des Wassers enthalten also 0,04224 Th. Eisenoxydul. Uebrigens wurde auch dieses Eisenoxyd auf einen Rückhalt von Mangan geprüft.

B) Durch die Flüssigkeit, aus welcher das Eisenoxyd durch kohlensaures Natron gefällt worden, wurde nach einem vermehrten Zusatze dieses Salzes Chlorgas geleitet, um das Mangan als Hyperoxyd niederzuschlagen. Zur Vermeidung eines Angriffs der etwa entstehenden Salzsäure auf das Hyperoxyd wurde das überschüssige Chlor mit doppeltkohlensaurem Kali gesättigt und das Auswaschen des Filters mit kohlensaurem Wasser vorgenommen. Das

Digitized by Google

geglühete rothe Manganoxyd betrug für 796 Grm. Wasser 0,017 Grm., welche 0,0158 Grm. Manganoxydul entsprechen, und für 1000 Th. Mineralwasser 0,01985 Th. Manganoxydul anzeigen würden.

Diese Bestimmung schien mir aber desshalb nicht völlig genau, weil, wie es zu geschehen pflegt, die Chlor enthaltende Flüssigkeit nur langsam das Filter von dichtem Papier durchdrang, und ein allzu langes Aussüssen desselben leicht eine theilweise Wiederauflösung des Hyperoxydes zur Folge gehabt hätte. Daher ist ohne Zweifel das Resultat zuverlässiger, welches erhalten wurde, als durch die ammoniakalische Flüssigkeit von der dritten Bestimmung des Eisens Chlorgas in angemessener Menge geleitet, und das Mangan, das sich hier schnell und gänzlich als Hyperoxyd abschied, mit ammoniakhaltigem Wasser vollständig ausgesüsst und dann, wie gewöhnlich, nach Einäscherung des Filters geglühet wurde. Das rothe Oxyd betrug für 1000 Th. Wasser jetzt nur 0,00941 Th., entsprechend 0,00874 Th. Manganoxydul.

C) Die erstere, Chlorkali enthaltende, Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert und gekocht, hierauf in der Wärme vollständig mit kohlensaurem Natron gesättigt und mit oxalsaurem Kali versetzt. Der gefällte oxalsaure Kalk wurde zur Zerstörung seiner Säure erhitzt, der Kalk in diluirter Salpetersäure wieder aufgelöst und aufs Neue durch kohlensaures Ammoniak mit Zusatz von ätzendem niedergeschlagen. Da sehr geringe Mengen des Kalkes stets unausgefällt bleiben, so wurden auch diese Spuren noch durch einige Tropfen Oxalsäure bestimmt. Nach vorgenommener Berechnung betrug der reine Kalk für 796 Grm. Mineralwasser 0,2562 Grm. und also für 1000 Th. des Wassers 0,32186 Theile.

Eine völlig neutrale Auflösung dieses Kalks in Salpetersäure erlitt weder durch Gypssolution, noch durch eine Auflösung des schwefelsauren Strontians eine Trübung, während eine solche entstand, wenn zu jener Flüssigkeit eine geringe Menge von salpetersaurem Strontian, und zu

Digitized by Google

dieser ein Minimum von salpetersaurem Baryt hinzugesetzt wurde.

D) Endlich wurde die Talkerde aus der Flüssigkeit, nachdem diese durch Verkochen concentrirt worden, durch phosphorsaures Natron und Aetzammoniak gefällt. Die Filtration geschah erst nach 24stündigem Stehen der Flüssigkeit in einem gut bedeckten Cylinder, und zum Aussüssen des Niederschlages diente ammoniakhaltiges Wasser. Soll das Auswaschen grösserer Mengen dieses Niederschlages vollständig geschehen, so ist es fast unvermeidlich, dass nicht wieder etwas von dem Doppelsalz aufgelöst wird, wesshalb die filtrirte Flüssigkeit nebst dem Abwaschwasser aufs Neue eingekocht und mit Ammoniak vermischt wurde. Beide geglüheten Niederschläge zusammen zeigten für 796 Grm. Mineralwasser 0,0811 Grm., und für 1000 Th. desselben 0,10188 Th. reiner Talkerde an.

E) Um die Bestimmung des Kalks und der Talkerde zu controlliren, wurde aus der Auflösung des festen Rückstandes von 531,2 Grm. Mineralwasser in diluirter Salzsäure, aus welcher nach Zusatz von Salmiak das Eisenoxyd durch Ammoniak, und das Mangan durch Chlor gefällt worden, der Kalk durch Oxalsäure niedergeschlagen. Für 1000 Th. des Mineralwassers machte, zu Folge dieser Bestimmung, der Kalk 0,33054 Th. aus. Da nun unter (III. *A.*) 0,01055 Th. und unter (V. *C.*) 0,32186 Th., also zusammen 0,33241 Th. Kalk für 1000 Th. Wasser gefunden waren, so ergiebt sich hier nur eine Differenz von 0,00187 in der Bestimmung der Menge des Kalkes.

Hierauf wurde nun auch noch einmal die Talkerde, welche sich überhaupt in dem Wasser befindet, mit Hülfe von phosphorsaurem Natron und Ammoniak bestimmt und deren Menge für 1000 Th. Wassers gleich 0,15115 Th. gefunden. Nach (III. *B.*) waren aber 0,05930 Th. und nach (V. *D.*) 0,10188 Th., also überhaupt 0,16118 Th. Talkerde bestimmt worden, was von der letztern Bestimmung um 0,01008 Th. abweicht. In Berücksichtigung des Umstandes, dass die Fällung der Talkerde durch phosphorsaures Natron und Ammoniak ein um so genaueres Resultat liefert,

Digitized by Google

wenn die Erde auf einmal gefällt wird, wo dann diese Scheidungsmethode, wenn die Menge der zu bestimmenden Talkerde nicht allzu gross ist, der Fällung derselben durch kohlensaures Kali, unseres Erachtens, an Genauigkeit nicht nachsteht; so halte ich dafür, dass die Bestimmung der Talkerde zu 0,15115 Th. in 1000 Th. Wasser die richtigere war, und es würden demnach in dem erdigen Rückstande des Wassers 0,15115 — 0,05930 = 0,09185 Th. Talkerde enthalten seyn.

F) Aus dem unter (V. *A*.) erwähnten zweiten Theile der salpetersauren Auflösung des erdigen Rückstandes von 796 Grm. Mineralwasser wurde mit salpetersaurem Baryt die Schwefelsäure, welche an Kalk gebunden darin enthalten war, gefällt. Die Menge derselben betrug für 1000 Th. Wasser 0,00376 Theile.

Die rückständige Flüssigkeit wurde noch durch Concentriren, Neutralisiren mit Ammoniak und Versetzen mit essigsaurem Blei auf Phosphorsäure geprüft, von welcher Säure aber auch hier keine Spur entdeckt werden konnte.

VI.

Den Beschluss dieser Analyse machte die Untersuchung des in diluirter Salpetersäure unauflöslichen Theiles der festen Bestandtheile, welche das Mineralwasser bei seinem Verdampfen in einer Porcellanschale hinterliess. Im geglüheten Zustande betrug derselbe für 796 Grm. Mineralwasser 0,0025 Grm., und für 1000 Th. Wasser also 0,00314 Theile. Eine zweite Bestimmung desselben gab dagegen 0,00741 Th., welche Abweichung wohl darin ihren Grund haben mag, dass bald mehr, bald weniger, ausser der aufgelösten, auch fein aufgeschlemmte Kieselerde in dem Wasser enthalten ist. Uebrigens verhielt sich dieser erdige Rückstand als Kieselerde, indem derselbe vor dem Löthrohr auf der Kohle keine Veränderung erlitt und auch keine alkalische Reaction annahm, mit kohlensaurem Natron aber unter Aufschäumen zusammenschmolz und eine klare und farbelose Perle damit am Platindrahte gab. Als indessen

Digitized by Google

das kieselsaure Natron in diluirter Salzsäure aufgelöst, die Auflösung abgedampft, der Salzrückstand wieder mit diluirter Salzsäure übergossen und die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt worden, so zeigten die entstandenen Flocken, dass die Kieselerde doch eine sehr geringe Menge von Alaunerde enthalte.

VII.

Dieser Untersuchung zu Folge liefern 1000 Th. des Mineralwassers an fixen, in Wasser unlöslichen Bestandtheilen:

Eisenoxyd (nach V. *A.*) . . .	0,04714	Gewichtsth.
Rothes oder $\frac{4}{3}$ Manganoxyd (nach V. *B.*)	0,00941	„ „
Kalk (nach V. *C.*)	0,32186	„ „
Talkerde (nach V. *E.*) . . .	0,09185	„ „
Schwefelsäure (nach V. *F.*) . . .	0,00876	„ „
Kieselerde mit Spuren von Alaunerde (nach VI.)	0,00314	„ „
	0,47716	Gewichtsth.

Die Schwefelsäure konnte in diesem Gemenge nur an Kalk, und der übrige Kalk und die Talkerde nur an Kohlensäure gebunden enthalten seyn. Demnach bestände das Gemeng aus:

Schwefelsaurem Kalk . . .	0,00643	Gewichtsth.
Kohlensaurem Kalk . . .	0,56700	„ „
Kohlensaurer Talkerde . . .	0,19008	„ „
Eisenoxyd	0,04714	„ „
Rothem Manganoxyd . . .	0,00941	„ „
Kieselerde mit Spuren von Alaunerde	0,00314	„ „
	0,82320	Gewichtsth.

Unter (I.) war aber die Menge dieser erdigen Bestandtheile des Wasser zu 0,78455 Th. in 1000 Th. desselben gefunden worden. Diese Differenz erklärt sich aber aus dem Umstande, dass die Talkerde in dem Gemenge selbst, nicht, wie hier berechnet werden musste, mit 1 M. G. Kohlensäure, sondern nur mit $\frac{3}{4}$ M. G. derselben verbunden seyn konnte, da die Flüssigkeit, aus welcher sie sich absetzte, kohlensaures Natron enthielt. In der Voraussetzung, dass *nur* basische kohlensaure Talkerde darin vor-

Digitized by Google

handen war, würden, indem 0,19008 Th. einfach-kohlensaurer Talkerde 0,16552 Th. dreiviertel-kohlensaurer Talkerde entsprechen, noch 0,02496 Th. Kohlensäure den unauflöslichen Bestandtheilen unter (I.) hinzuzurechnen seyn, wo alsdann nur die unbedeutende Differenz von 0,01379 Th., die durch die Analyse mehr gefunden wurden, bleiben würde. Eine ähnliche, aber leicht aus der Unmöglichkeit, krystallisirte wasserhaltige Salze durch bloses Austrocknen völlig zu entwässern, zu erklärende Differenz findet im umgekehrten Verhältnisse bei den Salzen unter (IV.) Statt, welche 0,01887 Th. weniger betragen, als die Bestimmung durch bloses Abdampfen derselben angiebt.

In dem Mineralwasser befinden sich natürlich das Eisen und das Mangan im Zustande kohlensaurer Salze, welche nach den gefundenen Mengen der Oxyde dieser Metalle sich berechnen lassen zu:

0,06897 Th. kohlensauren Eisenoxyduls
und 0,01416 Th. kohlensauren Manganoxyduls.

Nachstehende Tabelle bietet nun eine Uebersicht über *sämmtliche Bestandtheile des Liebensteiner eisenhaltigen Säuerlings* dar, und da die kohlensauren Salze in dem Wasser mit 2 M. G. Kohlensäure verbunden sind, und in medicinischer Hinsicht es auch zu wissen wünschenswerth ist, wie gross die Quantität der aufgelösten Salze in ihrem gewöhnlichen krystallisirten Zustande sey: so durften auch die hierauf bezüglichen Angaben nicht fehlen. Zur genauern Uebereinstimmung der Rechnungen sind übrigens auch die letzten Ziffern der Zahlen, obgleich sie kaum noch eine reale Bedeutung haben können, beibehalten worden.

Digitized by Google

Bestandtheile des Liebensteiner Mineralwassers:

im wasserleeren Zustande.	in 1000Gewichtsth. des Wassers.	in 1 Civilpfund oder in 16 Unzen M. G.
Schwefelsaures Natron	0,18086 Th.	1,3890 Gran
Kohlensaures Natron	0,02069 „	0,1589 „
Chlornatrium	0,16757 „	1,2869 „
Chlorkalium	0,02136 „	0,1641 „
Schwefelsaure Talkerde	0,04145 „	0,3183 „
Chlormagnesium	0,10516 „	0,8076 „
Schwefelsaurer Kalk . . 0,02539 / 0,00643	0,03182 „	0,2444 „
Kohlensaurer Kalk	0,56700 „	4,3546 „
Kohlensaure Talkerde	0,19008 „	1,4598 „
Kohlensaures Eisenoxydul . . .	0,06897 „	0,5297 „
Kohlensaures Manganoxydul . . .	0,01416 „	0,1088 „
Kieselerde mit Spuren von Alaunerde	0,00314 „	0,0241 „
	1,41226 Th.	10,8462 Gran
Freie und lose gebundene Kohlensäure	2,75551 „	21,1623 „
	4,16777 Th.	32,0085 Gran
Freie und lose gebundene Kohlensäure dem Volumen nach in 1000 Grm. oder in 1000 Kub. – Centim. Mineralwasser	1381,235 K. Centim.	Par. K. Z. 33,4493 Rhl. D. K. Z. 37,0858

mit 2 M. G. Kohlensäure und mit Krystallisationswasser.	in 1000Gewichtsth. des Wassers.	in 1 Civilpfund oder in 16 Unzen Medicin. Gew.
Schwefelsaures Natron	0,40890 Th.	3,1403 Gran
Doppeltkohlensaures Natron . . .	0,03623 „	0,2783 „
Chlornatrium	0,16757 „	1,2869 „
Chlorkalium	0,02136 „	0,1641 „
Schwefelsaure Talkerde	0,08435 „	0,6478 „
Chlormagnesium (mit 5 M. G. Aq.)	0,20356 „	1,5634 „
Schwefelsaurer Kalk	0,04017 „	0,3085 „
Doppeltkohlensaurer Kalk . . .	0,81483 „	6,2579 „
Doppeltkohlensaure Talkerde . .	0,28833 „	2,2144 „
Doppeltkohlensaures Eisenoxydul .	0,09563 „	0,7343 „
Doppeltkohlensaures Manganoxydul	0,01958 „	0,1504 „
Kieselerde mit Spuren von Alaunerde	0,00314 „	0,0241 „
	2,18365 Th.	16,7704 Gran
Freie Kohlensäure	2,36878 „	18,1922 „
	4,55243 Th.	34,9626 Gran
Freie Kohlensäure dem Volumen nach in 1000 Grm. oder in 1000 K. – Centim. Mineralwasser.	1196,063 K. Centim.	Par. K. Z. 28,7547 Rhl. D. K. Z. 31,8809

Digitized by Google

Chemische Untersuchung des Quellwassers aus dem Erdfalle bei Liebenstein.

Die aus dem Liebensteiner Schlossberge beim Erdfall ausfliessende Quelle, über deren geognostische Verhältnisse und muthmassliches Verhalten zu dem eisenhaltigen Säuerling schon oben (S. 5.) das Nöthige bemerkt wurde, liefert nicht allein das Wasser zum ökonomischen Gebrauche des Dorfes, sondern auch das Wasser zum Erwärmen der Bäder in der Badeanstalt. Wenn schon aus diesem Grund eine etwas nähere Kenntniss der chemischen Mischung desselben nicht ohne Interesse bleiben möchte, so konnte auch bei dem Zusammenhange, der zwischen Gebirgslagern und Quellen überhaupt Statt hat, für die geognostischen Verhältnisse dieser Gegend vielleicht einiger Aufschluss gewonnen werden aus der chemischen Untersuchung dieses Quellwassers.

Durch eine Röhrenleitung wird der Bedarf des Wassers in eine grössere und eine kleinere kupferne Siedpfanne in das Badehaus geleitet. Beim Sieden des Wassers setzt sich viel Pfannenstein ab. Derselbe hat eine graue Farbe und ist von blätterigem Gefüge. In diluirter Salzsäure löst er sich unter starkem Aufbrausen und Verbreitung eines schwachen bituminösen Geruchs auf und ein grauer erdiger Rückstand hinterbleibt. Die Auflösung enthielt bei näherer Untersuchung vorzüglich *Kalk*, weniger *Talkerde* und sehr wenig *Eisenoxyd*.

Das Quellwasser besitzt den erfrischenden Geschmack eines übrigens reinen kalkhaltigen Quellwassers. Die Temperatur desselben fand ich an allen Stellen des Beckens, in welchem es sich ansammelt, ehe es aus der Höhle ausfliesst, zu 6,°75 R. Die krystallhelle Durchsichtigkeit und Klarheit des Wassers verlieren sich nicht leicht beim Stehen desselben an der Luft.

Lackmusstinctur wird nicht davon geröthet und Kalkwasser bringt eine nur geringe Trübung damit hervor. Aetzende und kohlensaure Alkalien verändern das Wasser eben so wenig, als schwefelwasserstoffsaures Ammoniak,

Digitized by Google

Blutlaugensalz und Gallusauszug. Letzterer macht jedoch nach längerem Stehen die Flüssigkeit trübe, indem Gerbestoffkalk zu Boden fällt. Oxalsaures Kali erregt einen Niederschlag darin, nach dessen Absonderung phosphorsaures Natron mit Ammoniak auch Talkerde niederschlägt. Barytsolution zeigt nur Spuren von Schwefelsäure in dem Wasser an. Die durch Silbersolution erregte gelblichweisse Trübung verschwindet auf Zusatz von Salpetersäure fast gänzlich wieder. Das Verhalten des salpetersauren Quecksilberoxyduls ist fast das nämliche, der Niederschlag löst sich aber vollständig wieder in Salpetersäure auf. Kupfervitriol bildete mit dem Wasser einen flockigen, grünlichen Niederschlag. In der Siedhitze trübt sich das Wasser stark und setzt einen ziemlich bedeutenden Niederschlag ab.

1000 Gewichtstheile dieses Quellwassers hinterlassen beim Verdampfen 0,24537 Gewichtsth. festen Rückstandes; es würden mithin 16 Unzen Wasser 1,884 Gran fixen Rückstand geben.

Dieser Rückstand von grauer Farbe und erdigem Ansehen wurde auf dieselbe Weise, wenn auch nicht durchgehends mit Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse, wie die fixen Theile aus dem Wasser des Gesundbrunnens untersucht, wesshalb es überflüssig seyn würde, die Versuche selbst hier wieder einzeln anzuführen. Ich will mich blos auf folgende Angaben beschränken.

Durch Digestion des festen Rückstandes mit warmem Wasser wurden die löslichen Salze daraus entfernt, und aus dem Gewichte des trockenen Rückstands ergab sich die Menge derselben. Die zur Trockne gebrachten Salze traten an Alkohol von 84% zerfliessliche Salze ab, bestehend in *Chlormagnesium*, *Chlornatrium* und *Chlorkalium*, nebst *schwefelsaurer Talkerde* und Spuren von *Gyps*. Die vom Alkohol nicht aufgelösten Salze dagegen waren ein Gemisch von *schwefelsaurem* und *kohlensaurem Natron*, *schwefelsaurer Talkerde*, *Chlornatrium*, nebst wenig *schwefelsaurem Kalk* und etwas ausgeschiedener *kohlensaurer Talkerde*. Was nun den im Wasser unlöslichen Theil des Rückstandes vom Quellwasser anbetrifft, so löste sich derselbe

Digitized by Google

unter Effervescenz in diluirter Salzsäure mit Hinterlassung von etwas *Kieselerde* auf; die Auflösung selbst aber enthielt hauptsächlich *Kalk-* und *Talkerde* und nur *Spuren* von *Eisenoxyd*, *Manganoxyd* und *Gyps*.

Aus dieser Untersuchung geht auf das Bestimmteste hervor, dass fast sämmtliche Bestandtheile des Liebensteiner eisenhaltigen Säuerlings auch in dem Quellwasser des Erdfalles unweit jenes Mineralbrunnens vorhanden sind, dass aber die charakteristischen Bestandtheile desselben, die *freie Kohlensäure* und das *kohlensaure Eisen-* und *Manganoxydul* so gut wie ganz darin fehlen. Uebrigens scheinen die Salze des Quellwassers in einem ähnlichen Verhältnisse zu einander zu stehen wie in dem Gesundbrunnen. Dieses durch eine zeitraubende quantitative Analyse auszumitteln, fand ich keine hinreichende Veranlassung, sondern es genügte zu bestimmen, dass der fixe Rückstand von 1000 Gewichtstheilen des Quellwassers bestehe aus:

Auflöslichen Theilen	0,04874	Gewichtsth.
Unauflöslichen erdigen Theilen . .	0,19663	„ „
	0,24537	Gewichtsth.

Chemische Untersuchung des Dolomits oder Rauhkalks von Liebenstein.

Aus den mitgetheilten Untersuchungen des Mineralwassers und des Quellwassers aus dem Erdfalle beim Dorfe Liebenstein erhellet unzweifelhaft, dass der Rauhkalk, als die vorherrschende Gebirgsart an diesem Theile des Thüringer Waldgebirges, die Mischung dieser Wasser eben so sehr bedingt, als die Bildung der Quellen selbst durch seine Lagerungsverhältnisse und seine übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Schon aus diesem Grunde durfte eine Zerlegung desselben nicht ganz fehlen; zugleich aber konnte auch die Analyse einen Beitrag zur genauern Kenntniss dieses für die Geologie höchst merkwürdigen Gesteines liefern, dessen chemische Verschiedenheit von den übrigen Arten der Kalkgesteine seit den Arbeiten *Smitson*

Digitized by Google

Tennant's auch durch andere Chemiker, besonders *C. G. Gmelin*, genauer nachgewiesen worden ist. Es leidet wohl keinen Zweifel, dass die Geognosie einen grossen Nutzen von der chemischen Untersuchung der Felsarten ziehen werde, wenn die Resultate derselben zahlreich genug sind, um Anhaltspuncte für geognostische Beziehungen zu liefern, wie dieses denn auch bereits in Ansehung des Dolomits und der über die Bildung desselben aufgestellten Hypothese von *L. von Buch* der Fall gewesen ist. Chemische Analysen dieser Art werden allerdings um so mühevoller und beschwerlicher werden, je mehr die Ungleichartigkeit des Gesteins eine Wiederholung der Analyse desselben Gesteins von verschiedenen Fundorten nöthig macht, um Aehnlichkeiten und Unterschiede, die auch wirklich Statt finden, zu entdecken; in manchen Fällen aber, wenn die Gebirgsart hauptsächlich unter dem Einflusse der chemischen Anziehung ihrer Bestandtheile sich bildete, kann die chemische Zerlegung derselben um so eher die obwaltenden stöchiometrischen Verhältnisse ausfindig zu machen hoffen.

Unser Rauhkalk gehört zur Formation des Zechsteins, und bietet daher auch die Verschiedenheit in Ansehung seines Aeussern, wie seiner Mischung dar, die bei demselben sonst auch angetroffen werden. *Heim* bemühet sich in seinem schon oben angeführten vortrefflichen Werk über das Thüringer Waldgebirge (Th. 2. Abth. 5.) darzuthun, dass dieser ältere Kalk nur eine besondere Form des neuern Flötzkalksteins, aber keine eigene Gebirgsformation sey, und dass Beimengungen von Bitumen, Eisen-, Manganoxyd und Thonerde dreierlei ursprüngliche Abänderungen des Kalkes bewirken. Wenn *Heim* hierbei auf die Bestandtheile des Gesteins Rücksicht nahm, so würde dieses auch ohne Zweifel in Betreff der Talkerde in diesem Zechstein-Dolomit geschehen seyn, wären anders schon damals die Erfahrungen gemacht worden, denen zu Folge wir den Rauhkalk als eine besondere Felsart durch die Benennung von Dolomit oder Bitterkalk und *Magnesian limestone* unterscheiden. Die genauen Beobachtungen *Heim's* über den Rauhkalk im Thüringer Waldgebirge geben übri-

Digitized by Google

gens die mineralogische Verschiedenheit dieser Felsart ausführlich an, und insbesondere ist dabei der Uebergänge des Rauhkalks in Eisenkalk, und in die sogenannte Zuchtwand oder den Zuchtkalk gedacht worden, welche Gesteine in der Nähe des Granits auftreten und ohne Zweifel die vornehmste Bildungsstätte des Liebensteiner Eisenwassers ausmachen.

Der Dolomit vom Gipfel und vom obern Gehänge des Liebensteiner Berges ist meistentheils von grauer Farbe, bedeutender Härte, splitterigem Bruch und feinkörniger, dichter Textur. Beim Reiben entwickelt er kaum einen bituminösen Geruch. Kalkspathtrümmer durchsetzen das Gestein nur spärlich, und da nur wenig Höhlungen darin vorkommen, so beschränkt sich die Verwitterung des Gesteins vorzüglich auf die Oberfläche desselben, welche rauh und mit schwarzen Flechten besetzt ist.

Am Abhange des Berges, namentlich beim Felsentheater, erscheint der Dolomit löcherig und zerfressen. Die leeren Räume und Höhlungen vermehren und vergrössern sich darin, so wie auch die krystallinische Textur des Gesteins und die Aussonderung des Kalkspathes zunehmen. Die meistens gelbliche Farbe des Gesteins bezeichnet die Zersetzung desselben, die um so mehr zunimmt, je mehr die poröse Beschaffenheit der Gebirgsart dem eindringenden Wasser seine auflösende Kraft auszuüben gestattet.

Beim Ausgange der Quelle im Erdfall am Fusse des Berges hat endlich der Dolomit nur noch einen geringen Zusammenhang, so dass derselbe bei der Verwitterung, die besonders durch die höhere Oxydation des an Menge zunehmenden Eisenoxyduls, befördert wird, zu einem lockern, sandartigen Haufwerke zerfällt.

Ausser einzelnen Knochen des Höhlenbären und Rhinoceros haben sich keine Petrefacten in diesem Dolomit gefunden, wie es gewöhnlich bei dem Zechstein-Dolomit der Fall ist.

1. *Dolomit vom Gipfel des Liebensteiner Berges.*

A) Dieses Gestein verliert durch Austrocknen nur ganz unbedeutend am Gewicht, wesshalb kein Wasser da-

Digitized by Google

rin angenommen werden kann. Durch Glühen desselben wird die Kohlensäure dann leicht und vollständig ausgetrieben, wenn nach Befeuchten des geglüheten Fossils mit Wasser das Glühen desselben wiederholt wird. Der Glühungsverlust betrug nach mehreren Versuchen 45,5508 p. C., wodurch nicht allein die Menge der Kohlensäure, sondern auch die der organischen Stoffe angezeigt wird. Nach dem Glühen zeigte das Fossil eine hellgraue Farbe und löschte sich mit Wasser zu einem pulverigen, grau gefärbten Hydrat, das von kalter diluirter Salpetersäure mit Hinterlassung von Eisenoxyd und rothem Manganoxyd, von Salzsäure aber vollständig aufgenommen wurde.

B) Beim Auflösen von 4,0 Grm. des Dolomits in diluirter Salzsäure verbreitete sich ein starker bituminöser Geruch; indessen zeigte sich die entweichende Kohlensäure frei von Schwefelwasserstoff. Die allen Bitterkalken zustehende Eigenschaft, von diluirter Salzsäure oder Salpetersäure leichter, als von concentrirten Säuren, obgleich immer langsam aufgelöst zu werden und dabei zu einem sandartigen Pulver zu zerfallen, war auch bei diesem Dolomit wahrzunehmen. Ungeachtet der nöthigen längern Digestion bei mässiger Wärme hinterblieb ein bräunlicher Rückstand, welcher nach dem Trocknen 0,042 Grm. wog und nun eine graugrüne Farbe angenommen hatte. Im Platinlöffel verbrannte derselbe mit einem stinkenden Geruch, ohne sich gänzlich zu verflüchtigen, und in einer Glasröhre erhitzt, entwickelte sich *Ammoniak* daraus. Der fixe Rückstand war dem Magnete folgsam und bestand aus *Eisenoxydoxydul* und sehr wenig *Kieselerde.*

C) Durch die salzsaure Auflösung des Fossils wurde, zur höhern Oxydation des Eisens, Chlorgas geleitet und der Ueberschuss dieses Gases durch Erwärmen der Flüssigkeit wieder entfernt. Nach einem angemessenen Zusatze von Salmiak wurde das Eisenoxyd durch Ammoniak niedergeschlagen und dessen Menge im geglüheten Zustande zu 0,025 Grm. gefunden, welche 0,0365 Grm. kohlensaurem Eisenoxydul entsprechen.

D) Aus der ammoniakalischen Flüssigkeit fällte nun

Digitized by Google

Chlorgas, welches mit der Vorsicht, dass sich keine freie Salzsäure bilden konnte, was theils durch ein schnelles Filtriren, theils durch erneuerten Zusatz von ätzenden, oder selbst auch kohlensaurem Ammoniak zu der verdünnten Flüssigkeit erreicht wird, hindurchgeleitet wurde, das Mangan als Hyperoxyd. Dieses betrug aber nach dem Erhitzen nur 0,002 Grm., welche Menge von rothem Manganoxyd 0,0029 Grm. kohlensauren Manganoxydul proportional ist.

E) Hierauf wurde, nachdem das freie Chlor nach einigem Stehen der Flüssigkeit durch das Ammoniak gebunden worden, der Kalk mittelst Oxalsäure präcipitirt. Der Niederschlag lieferte durch Glühen 1,458 Grm. kohlensäurefreien Kalk, und diese sind 2,5550 Grm. kohlensaurem Kalk äquivalent.

F) Den Beschluss der Analyse machte die Abscheidung der Talkerde mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak. Nachdem das niedergefallene Doppelsalz mit ammoniakhaltigem Wasser ausgesüsst worden, wurde die Flüssigkeit noch einmal eingekocht und wieder mit Ammoniak versetzt, wo denn auch, wie gewöhnlich, noch etwas phosphorsaure Ammoniak-Talkerde gewonnen wurde. Beide Niederschläge hinterliessen nach dem Glühen 1,733 Grm., welche, in Gemässheit der darüber vorhandenen directen Versuche, 37 p. C., also 0,64206 Grm. reine Talkerde, oder 1,3295 Grm. kohlensaure Talkerde anzeigen.

Dieser Analyse zu Folge enthält also der Dolomit von dem höchsten Puncte des Liebensteiner Berges:

	in 4,0 Grm.	in 100 Theilen.
Kohlensauren Kalk	2,5550 Grm.	63,8750
Kohlensaure Talkerde	1,3295 „	33,2375
Kohlensaures Eisenoxydul . . .	0,0365 „	0,9125
Kohlensaures Manganoxydul . .	0,0029 „	0,0725
Stickstoff haltige organische Materie nebst Eisenoxyd und Kieselerde	0,0420 „	1,0500
	3,9659 Grm.	99,1475

Digitized by Google

Nach diesen Bestimmungen ergiebt sich der Gehalt an Kohlensäure in dem kohlensauren Kalk und in der kohlensauren Talkerde zu 44,6125 p. C., während der Gewichtsverlust durch Glühen des Gesteins um 0,9383 p. C. höher gefunden wurde. Dieser Ueberschuss geht aber meist ganz auf, wenn die Kohlensäure in den beiden andern kohlensauren Salzen und die organische Materie abgezogen werden, und was dann noch übrig bleibt, mag man auf Rechnung des Antheils organischer Substanz setzen, welcher von der Salzsäure mit aufgenommen oder als Kohlenwasserstoff verflüchtigt wurde.

Bei der Voraussetzung, dass $1\frac{1}{2}$ M. G. kohlensaurer Kalk mit 1 M. G. kohlensaurer Talkerde in diesem Dolomit verbunden seyen, würden auf 63,875 Th. des ersteren 36,007 Th. des letztern kommen, was einen Gewichtsüberschuss von 2,770 p. C. kohlensaurer Talkerde darbietet. Gleichwohl liegt die Formel

$$(CaO + CO^2) + \tfrac{2}{3}\,(MgO + CO^2)$$

für diesen Dolomit der Wahrheit nahe genug, um wenigstens vorläufig glaubwürdig zu erscheinen.

II. *Dolomit aus der Nähe des Erdfalles beim Dorfe Liebenstein.*

Derselbe war deutlich krystallinisch und erschien unter der Loupe als ein Aggregat unvollkommener rhomboëdrischer Krystalle von schwachem Perlmutterglanze, durch welches einzelne Kalkspathtrümmer hindurchsetzten. Seine knollige Form und Porosität nicht weniger, als seine lichte gelbliche Farbe machten ihn durchaus ähnlich dem Dolomit vom Felsentheater und von andern niedrigeren Puncten des Berges, wo das Gestein allmälig der Zersetzung unterliegt. Daher löste sich derselbe auch ohne Entwickelung eines bituminösen Geruchs und ohne Ausscheidung einer Spur von organischer Materie in diluirter Salzsäure auf. Die Auflösung erfolgte aber auch nur träge, und eine sehr geringe Menge von Kieselerde, welche zum Theil aus mikroskopisch kleinen Quarzkörnern bestand, blieb dabei unaufgelöst zurück. Da in der Auflösung dieselben Bestandtheile, wie in dem oben ausführlich untersuchten Dolomit enthal-

Digitized by Google

ten waren, und da der Glühungsverlust des Gesteins auch fast eben so viel, nämlich 45,8128 betrug: so schien eine genauere quantitative Analyse desselben ganz unnöthig zu seyn, um dadurch zu bestätigen, dass dieser Dolomit ebenfalls eine Verbindung von $(CaO + CO^2) + \frac{2}{3}(MgO + CO^2)$ sey.

III. *Lockerer Dolomit von dem Ausgange der Quelle beim Erdfall unweit des Dorfes Liebenstein.*

Im Aeussern gleicht dieser Dolomit dem Sandstein ungemein. Bei genauerer Betrachtung unter dem Mikroskop erkennt man aber in demselben ein krystallinisches Haufwerk lose zusammenhangender, bräunlich gefärbter Körner, zwischen denen kleine Kalkspathkrystalle zerstreuet liegen. Eine chemische Untersuchung desselben zeigte auch sofort die Identität desselben mit den beiden andern untersuchten Arten des Dolomits, nur findet sich keine organische Substanz, dagegen aber eine dem Augenscheine nach etwas grössere Menge von Quarzkörnern darin, die aber immer noch nicht 1 p. C. betragen mag. Der Glühungsverlust dieses sandsteinähnlichen Dolomits betrug genau 45,7528 p. C., woraus hervorgeht, dass die Mischung des Gesteins auch da noch unverändert dieselbe bleibt, wo dasselbe in die Tiefe und unter den bunten Mergel hinuntersteigt, hier aber, aller Wahrscheinlichkeit nach, in Eisenkalk oder in die Zuchtwand übergeht, aus welchem die tiefer gelegene Mineralquelle ihren nicht geringen Gehalt an kohlensaurem Eisen- und Manganoxydul aufnimmt und dann durch den Granitgruss und das Mergellager zu Tag ausgeht.

Digitized by Google

Physische Geographie und Meteorologie.

1. *Ueber die Declination der Magnetnadel zu Cracau,*

vom

Dr. *Max Weisse*,

Director der Sternwarte daselbst.

Unsere Sternwarte besitzt ein Declinatorium und Inclinatorium von *Utzschneider*, beide zum Repetiren eingerichtet, doch so, dass die Winkel bei dem ersten in einer arithmetischen Progression, bei dem andern in einer geometrischen fortschreiten. Das Declinatorium ist mit einem Fernrohre, das Inclinatorium blos mit einem Absehe-Lineal versehen. — Ueberzeugt von der Wichtigkeit der Bestimmung dieser Elemente, habe ich seit Jahren gesucht, ein eigenes Local, dieser Instrumente und der Wichtigkeit des Gegenstandes würdig, zu erhalten, was mir aber nie gelang. Auch im verflossenen Jahre suchte ich nochmals darum an, aber wieder vergebens; nachdem ich keine Hoffnung zur Erreichung meines Zweckes sah, bat ich mir meine Eingabe wieder aus, und — man gab mir sie auch zurück. Ich war also genöthiget, um nur einigen Gebrauch von diesen Instrumenten zu machen, auf freiem Felde zu beobachten. Welchen Schwierigkeiten solche Beobachtungen unterworfen sind, kann jeder leicht beurtheilen, der mit derlei Instrumenten bereits gearbeitet hat. Die Beobachtungen mit dem Declinatorium lassen sich leichter anstellen als die mit dem Inclinatorium. Der leiseste Luftzug bringt die Nadel in eine oscillirende Bewegung; sie kommt dann in mehreren Stunden nicht zur Ruhe, und

Digitized by Google

oft musste ich, nachdem ich 5—6 Stunden im Freien zugebracht hatte, ohne auch nur eine einzige Beobachtung erhalten zu haben, unverrichteter Sache nach Hause zurückkehren. Ich habe auch versucht, diese Beobachtungen mit dem Inclinatorium in einer Gartenlaube anzustellen, wo ich eine sichere Unterlage für das Instrument hatte aufrichten lassen; aber alles war vergebens. Viele Tage habe ich auf diese Art geopfert, ohne je vollkommen meinen Zweck zu erreichen, und ich muss besonders diese Beobachtungen mit dem Inclinatorium auf die Zeit verschieben, wenn ich ein eigenes Observationshäuschen haben werde. Mit dem Declinatorium war ich etwas glücklicher, da hier die Nadel in einem Kästchen verschlossen ist, und nicht gleich durch den mindesten Luftzug bewegt wird; und kömmt sie in Bewegung, so ruht sie schneller, als bei dem Inclinatorium. Die Nadel des Declinatoriums hat die Vorrichtung, dass man die Winkel sowohl in directer als verkehrter Lage der Nadel beobachten kann.

Vor allem war es nöthig, vor jeder Reihe der Beobachtungen die Meridianlinie auf dem Felde mit der grössten Sorgfalt auszustecken, was ich durch unsern Meridiankreis bewerkstelligte; dann stellte ich mich mit dem Instrument in dieser Linie auf, und begann nach gehöriger Nivellirung des Instrumentes die Beobachtungen. Grosse Schwierigkeiten macht die Nivellirung wegen der auf freiem Felde natürlich nicht sehr soliden Aufstellung des Instrumentes. Indessen begann ich die Beobachtungen nie eher, als bis ich mich von der horizontalen Lage des Instrumentes sicher überzeugt hatte; auch wenn die Nadel verkehrt wurde, wurde die Horizontalität wieder untersucht, und selten eine Aenderung der Lage gefunden.

So wurden dann folgende Beobachtungen mit dem Declinatorium gemacht:

Den 30. August 1830 Nachmittag.

24 Beobb. gaben bei directer Lage der Nadel die Declination	13°	16′	26″
10 Beobb. wieder bei directer Lage	13	16	28
Mittel aus 34 Beobb.	13	16	32

Digitized by Google

Barom. 27″ 8‴,52. Inneres Therm. + 17°,5 R.
Aeusseres Therm. + 20,4 R.

Wind NO. Wolken. Zu Zeiten feiner Regen, der dann auch hinderte, die Nadel umzukehren.

Den 31. *August* 1831 *Vormittag.*

28 Beobb. gaben bei directer Lage der Nadel die Declination	13°	15′	48″
27 Beobb. bei verkehrter Lage . . .	13	45	33
Mittel aus 55 Beobb.	13	30	40,5

Barom. 27″ 6‴,70 auf 0° R. reducirt.
Aeusseres Therm. + 19°,8 R.

Wind SW. mittelmässig. Heiter. Früh war Nebel.

Den 15. *September* 1831 *Nachmittag.*

27 Beobb. gaben bei directer Lage der Nadel die Declination	13°	22′	51″
27 Beobb. bei verkehrter Lage . . .	13	32	23
Mittel aus 54 Beobb.	13	27	37

Barom. 27″ 6‴,88. Inneres Therm. + 12°,3 R.
Aeusseres Therm. + 12,3 R.

Wind NW. schwach. Trüb.

Den 23. *September* 1831 *Vormittag.*

11 Beobb. gaben bei directer Lage der Nadel die Declination	13°	19′	44″
11 Beobb. bei verkehrter Lage . . .	13	43	30
Mittel aus 22 Beobb.	13	31	37

Barom. 27″ 9‴,74. Inneres Therm. + 11°,3 R.
Aeusseres Therm. + 11,9 R.

Während der Beobachtung war ein starker Wind aus Osten. Einige Wolken.

Den 26. *September* 1831 *Vormittag.*

28 Beobb. gaben bei directer Lage der Nadel die Declination	13°	15′	40″
27 Beobb. bei verkehrter Lage . . .	13	38	12
Mittel aus 55 Beobb.	13	26	56

Barom. 27″ 8‴,81. Inneres Therm. + 12°,5 R.
Aeusseres Therm. + 12,9 R.

Wind SW. mittelmässig. Heiter. Früh Nebel.

Digitized by Google

Den 16. *December* 1831 *Vormittag.*

10 Beobb. gaben bei directer Lage der Nadel die Declination	13°	23′	35″
10 Beobb. bei verkehrter Lage . . .	12	58	53
Mittel aus 20 Beobb.	13	11	14

Barom. 27″ 6‴,28. Inneres Therm. + 3°,2 R.
Aeusseres Therm. + 4,0 R.
Wind O. Heiter mit Wolken.

Den 20. *Januar* 1832 *Vormittag.*

27 Beobb. gaben bei directer Lage der Nadel die Declination	13°	11′	18″,3
27 Beobb. in verkehrter Lage . . .	13	12	19 ,6
Mittel aus 54 Beobb.	13	11	48,9

Barom. 27″ 9‴,75. Inneres Therm. + 1°,0 R.
Aeusseres Therm. + 2,0 R.
Wind O. schwach. Trüb. Früh Nebel, dann Schnee.

Den 27. *Januar* 1832 *Vormittag.*

28 Beobb. gaben bei verkehrter Lage der Nadel die Declination	13°	7′	43″
28 Beobb. bei directer Lage	13	2	21
Mittel aus 56 Beobb.	13	5	2

Bei der ersten Reihe der Beobachtungen zitterte die Nadel sehr, ohne dass auch nur der leiseste Luftzug war; erst bei der 18. Beobachtung ruhte sie ein wenig; später begann sie wieder zu zittern, und zitterte fort, bis zu Ende der Beobachtungsreihe. Dabei war

Berom. 27″ 6‴,76. Inneres Therm. — 0°,3 R.
Aeusseres Therm. — 2,2 R.
Wind NO. Trüb.

Diess war aber ein ganz besonderes Zittern, nicht so, wie es stattfindet, wenn ein leiser Wind sich erhebt; die Oscillationen bei diesem Zittern waren sehr klein und schnell.

Den 16. *Februar* 1832 *Nachmittag.*

27 Beobb. gaben bei verkehrter Lage der Nadel die Declination	13°	25′	58″
28 Beobb. bei directer Lage	13	17	8
Mittel aus 55 Beobb.	13	21	33

Barom. 27″ 7‴,30. Inneres Therm. — 1°,0 R.
Aeusseres Therm. — 1,2 R.
Ein schwacher Wind aus NO. Heiter.

Digitized by Google

Den 29. Februar. 1832 Nachmittag.

27 Beobb. gaben bei verkehrter Lage der Nadel die Declination	13°	26′	41″
28 Beobb. bei directer Lage	13	19	6
Mittel aus 55 Beobb.	13	22	53

Barom. 27″ 9‴,24. Inneres Therm. + 3°,1 R.
Aeusseres Therm. + 5,5 R.
Wind NO. schwach. Heiter.

Den 8. März 1832 Nachmittag.

28 Beobb. gaben bei directer Lage der Nadel die Declination	13°	18′	50″
27 Beobb. bei verkehrter Lage	13	29	51
Mittel aus 55 Beobb.	13	24	20

Barom. 27″ 4‴,10. Inneres Therm. + 5°,4 R.
Aeusseres Therm. + 7,8 R.
Wind Ost mittelmässig. Wolken.

Den 19. März 1832 Nachmittag.

10 Beobb. gaben bei verkehrter Lage der Nadel die Declination	13°	25′	14″
10 Beobb. bei directer Lage	13	25	12
Mittel aus 20 Beobb.	13	25	13

Barom. 27″ 3‴,47. Inneres Therm. + 5°,3 R.
Aeusseres Therm. + 8,3 R.
Wind W. ziemlich stark. Trüb.

Den 29. März 1832 Nachmittag.

11 Beobb. gaben bei directer Lage der Nadel die Declination	13°	30′	49″
11 Beobb. bei verkehrter Lage	13	33	24
Mittel aus 22 Beobb.	13	32	6

Barom. 27″ 7‴,30. Inneres Therm. + 6°,0 R.
Aeusseres Therm. + 6,9 R.
Wind NO. schwach. Heiter.

Den 30. März 1832 Nachmittag.

27 Beobb. gaben bei verkehrter Lage der Nadel die Declination	13°	30′	44″
27 Beobb. bei directer Lage	13	23	46
Mittel aus 54 Beobb.	13	27	15

Barom. 27″ 6‴,21. Inneres Therm. + 7°,2 R.
Aeusseres Therm. + 10,5 R.
Wind NO. schwach. Heiter.

Bei der ersten Reihe der Beobachtungen zitterte die Nadel so, wie den 27. Januar; erst bei der 20. Beobachtung ruhte sie.

Digitized by Google

Von früheren Beobachtungen will ich blos folgende anführen:

Den 3. October 1828 Vormittag.

16 Beobb. gaben bei verkehrter Lage der Nadel die Declination . . . . . 13° 29′ 43″
Barom. 27″ 6‴,04 auf 0° R. reducirt. Aeuss. Therm. + 12°,3 R. Wind NO. schwach. Trüb. Früh Regen.

Den 4. October 1828 Vormittag.

27 Beobb. gaben bei directer Lage der Nadel die Declination . . . . . 13° 19′ 25″
Barom. 27″ 6‴,99 auf 0° R. reducirt. Aeuss. Therm. + 8°,9 R. Wind O. mittelmässig. Trüb. Früh Regen.

Den 5. October 1828 Vormittag.

54 Beobb. gaben bei directer Lage der Nadel die Declination . . . . . 13° 20′ 34″
Barom. 27″ 6‴,76 auf 0° R. reducirt. Aeuss. Therm. + 11°,3 R. Wind O. stark. Heiter mit Wolken.

Den 6. October 1828 Vormittag.

1 Beobachtung gab bei verkehrter Lage der Nadel die Declination . . . 13° 29′ 40″
Barom. 27″ 4‴,50 auf 0° R. reducirt. Aeuss. Therm. + 12°,4 R. Wind O. schwach. Heiter mit Wolken.

Den 8. October 1828 Vormittag.

19 Beobb. gaben bei verkehrter Lage der Nadel die Declination . . . . . 13° 31′ 3″
Barom. 27″ 4‴,45 auf 0° R. reducirt. Aeuss. Therm. + 10°,4 R. Wind SO. Heiter mit Wolken.

Den 9. October 1828 Vormittag.

27 Beobb. gaben bei verkehrter Lage der Nadel die Declination . . . . . 13° 37′ 2″
Barom. 27″ 4‴,63 auf 0° R. reducirt. Aeuss. Therm. + 10°,2 R. Wind W. mittelmässig. Wolken.

Den 10. October 1828 Vormittag.

26 Beobb. gaben bei verkehrter Lage der Nadel die Declination . . . . . 13° 39′ 17″
Barom. 27″ 6‴,28 auf 0° R. reducirt. Aeuss. Therm. + 10°,1 R. Wind NW. stark. Trüb.

Digitized by Google

Diess ist alles, was und wie ich es erhielt. Mögen diese wenigen Beobachtungen wenigstens meinen Wunsch zeigen, dieses wichtige Element sicher zu bestimmen, und möchten sie vielleicht die Veranlassung seyn, dass mir die Mittel geboten würden, regelmässige und currente Beobachtungen anzustellen, was weiter nichts erfordert, als ein mit wenigen Kosten zu erbauendes Locale; ich habe mich bereit erklärt, ungeachtet meiner anderen verschiedenartigen Geschäfte, die mit der Direction einer Sternwarte verbunden sind, recht gern mich wöchentlich an einigen Tagen diesen Beobachtungen zu unterziehen, da ich überzeugt bin, dass man blos durch eine längere Zeit hindurch regelmässig fortgesetzte Reihe von Beobachtungen sich der Wahrheit nähern kann. Die wenigen Beobachtungen der Neigung der Magnetnadel will ich gar nicht anführen, da ich ihnen nach meinen früheren Bemerkungen selbst kein Vertrauen schenke; nur so viel bemerke ich, dass sie sich von 67° nicht viel unterscheiden wird.

In den Protocollen der Sternwarte fand ich mehrere in früheren Jahren hier gemachte Beobachtungen der Abweichung der Magnetnadel, nirgends fand ich aber angezeigt, wo die Beobachtungen, und mit welcher Vorsicht sie gemacht wurden; wahrscheinlich sind sie in dem Saale der Sternwarte gemacht; es kann also auf keine sichere Bestimmung gerechnet werden, wegen des vielen Eisens, das sich an diesem Orte befindet; überdiess ist die ganze Sternwarte mit Eisenblech gedeckt. Indessen will ich doch einige dieser Beobachtungen anführen.

Im Jahre 1792 im December finde ich die Declination der Nadel an mehreren Tagen angezeigt; im Mittel 11° 40′.

1793. Januar.	Mittel		11° 40′
Februar.	Grösste Abweichung	den 25.	11 54
	Kleinste .	den 13.	10 20
März.	Grösste Abweichung	den 4.	11 45
	Kleinste .	den 25.	11 23
April.	Grösste Abweichung	den 30.	11 35
	Kleinste . ,	den 20.	11 15

Und so schreiten die Beobachtungen fort, welche täglich dreimal aufgezeichnet wurden, bis den 19. Februar

Digitized by Google

1794. An diesem Tag ist noch früh die Abweichung notirt mit 11° 38′. Mittags wird sie bereits mit 25° 15′ gezeichnet, wobei ich folgende Bemerkung finde. „Nach den Beobachtungen an diesem Tage zeigt sich, dass die Nadel schlecht aufgestellt war; nachdem sie dann mittelst des Mittagrohres orientirt wurde, zeigte sie die Abweichung 25° 15′.“ Von diesem Zeitpunct an ist die Abweichung bis gegen Ende Mai immer 25° und im Mittel 20′.

Im Jahre 1803 den 9. August ist sie mit 15° 40′ verzeichnet. Dann bleibt sie im Mittel, bis Juni 1804, 15° 40′; den 15. Juli desselben Jahres wird sie, nachdem sie noch den 13. Juli 15° 35′ war, 14° 44′ und bleibt dann bis Ende Juli beiläufig 15° 0′.

Spätere Beobachtungen finde ich blos an drei Tagen verzeichnet, die bereits mit den *Utzschneider*'schen Instrumenten gemacht wurden. Welches Vertrauen man ihnen schenken kann, ist leicht zu beurtheilen; sie sind folgende:

1824. Februar	1.	Abweichung der Magnetnadel	6°	0′
		Neigung . . .	69	40
März	31.	Abweichung . . .	13	19
		Neigung . . .	68	18
August	29.	Abweichung . . .	15	15
		Neigung . . .	67	58

Hieraus sieht man, wie vorsichtig man bei Benützung früherer Beobachtungen seyn muss; und erst dann werden wir zu genügenden Resultaten gelangen können, aus denen wichtige Schlussfolgen zu ziehen sind, wenn an recht vielen Orten regelmässige Beobachtungen zur selben Zeit veranstaltet, und selbe durch eine längere Zeit fortgesetzt werden.

Eine ältere Beobachtung der Abweichung will ich noch beifügen, die ich erst diese Tage zufällig in einem mir bis jetzt unbekannt gebliebenen Werkchen: „*Transitus Veneris per discum Solis* 6. *Junii* 1761 *observatus, opera M. Jacobi Niegowiecki*“ vorfand; hier wird die Abweichung, welche damals hier stattfand, zu 11º angegeben; auf welche Art diese Beobachtung der Abweichung gemacht wurde, und mit was für einem Instrument ist nicht angegeben.

Digitized by Google

2. *Vermischte meteorologische Notizen*,

vom

Prof. *Schübler* in Tübingen.

(Fortsetzung von B. IV. S. 355—357.)

II. *Temperatur des Bodensees, Ueberfrieren desselben, Dicke seines Eises* *).

Während der strengen Winterkälte im Januar und Februar zeigte sich die seltene Erscheinung, dass der *Bodensee* überfror, wobei über die Temperatur desselben und die Dicke seines Eises in verschiedenen Entfernungen vom Ufer Beobachtungen angestellt wurden.

Man fand das Eis Ende Januars bei *Uttweil*

10,000	Schuhe	vom	Ufer	entfernt	$6\frac{1}{2}$	Zoll	dick
15,000	„	„	„	„	5	„	„
20,000	„	„	„	„	4	„	„
30,000	„	„	„	„	$3\frac{1}{2}$	„	„

Die Temperatur der Luft war 5000 Schuhe vom Ufer entfernt — 18° R.; 2000 Schuhe vom Ufer — 21° R.; die des Wassers selbst, in der Nähe des Eises, wechselte an verschiedenen Tagen zwischen 0 bis + 0,6. Die Kälte erreichte am Ufer des *Bodensees* bei *Fridrichshafen* die grösste Höhe den 1., 2 und 3. Februar, wo sie bis — 21 und — 22° R. stieg. Schon in der letzten Woche des Januars war der See an einzelnen, vom Winde geschützten Stellen so gefroren, dass er zu Fuss passirt wurde. Vom 31. Januar an überfror er beinahe ganz, nur ein kleiner Kreis, *Fridrichshafen* gegenüber, wo die grösste Tiefe sich befindet, war bis zum 5. Februar noch nicht ganz geschlossen. Dieser Kreis war jedoch mit grossen Eisinseln ganz bedeckt. Den 3. Februar wurden von *Fussnach* nach *Lindau* Speditionsgüter auf Handschlitten über den See gezogen; von *Immenstadt*, *Hagnau* und *Mörsberg* gingen den 2. Februar und an den folgenden Tagen viele Menschen über den gefrorenen See in die Schweiz, auch zwischen

*) *Correspondenzblatt* u. s. w. S. 161—164.

Digitized by Google

Langenarchen und *Roschach* war der See völlig zugefroren *).

Ueber die Temperatur des *Bodensees* in den Sommermonaten stellte Herr Dr. *Dihlmann*, während der Zeit, wo an seinen Ufern gebadet wird, folgende Beobachtungen an.

Die Temperatur des Sees war Nachmittags 3 Uhr, in Vergleichung mit der Temperatur der Luft, folgende:

Tage.	Temperatur des Bodensees:	Temperatur der Luft.
den 23 Mai.	+ 17,0° R.	+ 19,0° R.
— 5 Juni.	19,0 —	18,0 —
— 13 Juli.	15,0 —	16,0 —
— 14 —	16,0 —	19,5 —
— 15 —	16,5 —	19,0 —
— 16 —	17,4 —	20,2 —
— 17 —	17,5 —	19,0 —
— 18 —	18,3 —	17,1 —
— 19 —	18,5 —	18,0 —
— 20 —	18,9 —	15,3 —
— 21 —	18,0 —	18,3 —
— 22 —	18,5 —	19,0 —
— 23 —	18,9 —	19,0 —
— 25 —	15,9 —	19,5 —
— 26 —	16,0 —	19,9 —
— 27 —	16,0 —	20,0 —
— 28 —	17,3 —	20,1 —
— 29 —	18,5 —	22,0 —
— 30 —	20,0 —	21,0 —
Mittel . . .	+ 17,5 —	+ 19,1 —

Die Temperatur des *Bodensees* wechselte daher an wärmeren Sommertagen Nachmittags an der Oberfläche zwi-

*) Die Erscheinung des Ueberfrierens des *Bodensees* ist äusserst selten. Das letzte Mal geschah es in dem kalten Winter von 1788—1789; in älteren Zeiten war es der Fall in den Jahren 1709, 1695, 1573, 1571, 1565, 1497, 1437, 1435, 1379, 1325, 1277, 1077 und 1076. Ein ruhiger Zustand der Atmosphäre mit sehr wenig Wind und einem hohen Grade Kälte scheinen die hauptsächlichsten Bedingungen zum Ueberfrieren desselben zu seyn.

Digitized by Google

schen 15 bis 20° R.; seine mittlere Temperatur war nach diesen Beobachtungen zur Zeit, wo im See häufig gebadet wird, + 17 bis 18° R. In der Tiefe scheint der *Bodensee* auch in der wärmern Jahreszeit eine weit geringere Temperatur zu besitzen, wie dieses auch in den übrigen Schweizer Seen der Fall ist. *Saussure* fand die Temperatur des Bodensees in der Tiefe von 370 Schuhen den 25. Juli 1784 = + 3,6° R., während das Wasser an der Oberfläche eine Temperatur von 14,5° R. hatte *).

II. *Feuchtigkeit und Trockenheit der Luft.*

Ueber die Feuchtigkeit der Luft wurden dieses Jahr in Stuttgart täglich Morgens 7 Uhr, Abends 2 Uhr und Nachts 9 Uhr Beobachtungen angestellt nach demselben in den vorigen Jahresberichten schon erwähnten Fischbeinhygrometer. Zugleich wurde täglich Nachmittags 2 Uhr ein sogenanntes Psychrometer (ein trockenes und befeuchtetes Thermometer) vergleichend beobachtet.

Die durch das *Fischbeinhygrometer* erhaltenen Resultate enthält folgende Tabelle:

In den Monaten.	Mittlerer Stand. Grade.	Grösste Trockenheit.	Grösste Feuchtigkeit.	Monatliche Veränderung. Grade.
Januar . . .	67,28	67,5 den 3 Mittags.	82,5 den 2 Morgens.	15,0
Februar . .	76,80	61,5 — 21 —	85,0 — 12 u. 16 Mrg.	23,5
März	67,00	48,0 — 31 Abends.	80,0 — 1 Morgens.	32,0
April	64,80	48,6 — 1 Mittags.	83,0 — 5 —	34,3
Mai	61,61	49,0 — 6 u. 7 —	84,0 — 16 —	35,0
Juni	68,94	47,6 — 3 —	78,0 — 9 Mtg. u. Ab.	30,4
Juli	57,33	49,0 — 16 —	72,0 — 17 Morgens.	23,0
August . . .	61,26	47,5 — 5 —	84,0 — 16 —	36,5
September .	66,76	53,0 — 2 u. 7 —	84,0 — 20 —	34,0
October . .	69,96	57,0 — 15 —	89,3 — 25 —	32,3
November .	73,70	57,0 — 7 —	90,0 — 11 —	33,0
December .	75,19	65,0 — 12 —	84,1 — 4 u. 8 —	19,0
Im ganzen Jahr	67,17	47,5 — 5 August.	90,0 — 11 Novbr.	42,5

*) *Gilbert's* Annalen der Physik. B. LXVI. S. 144—151.

Digitized by Google

Der mittlere Hygrometerstand war
im Jahr 1829 = 67,09 Grad
1828 = 60,12 —

Im Jahr 1820 war er = 67,17; er näherte sich daher sehr dem vom Jahr 1829. Im Mittel war die relative Trockenheit der Luft am grössten im Juli, am geringsten im Februar.

Die *Psychrometer-Beobachtungen* ergaben nach den täglich, Nachmittags 2 Uhr, vom Herrn Professor *Plieninger* in Stuttgart angestellten Beobachtungen folgende Resultate:

In den Monaten.	Mittlere Temperatur		Das nasse Thermometer stand daher tiefer, als das trockene
	des trockenen Thermometers.	des nassen Thermometers.	
Januar	— 5,22° R.	— 6,29° R.	1,07 Grade.
Februar . . .	+ 0,52 —	— 0,89 —	1,41 —
März	+ 3,39 —	+ 5,09 —	3,30 —
April	+ 12,44 —	+ 8,42 —	4,02 —
Mai	+ 15,24 —	+ 10,48 —	4,76 —
Juni	+ 15,93 —	+ 11,57 —	4,36 —
Juli	+ 18,95 —	+ 13,31 —	5,64 —
August	+ 17,63 —	+ 12,29 —	5,34 —
September . .	+ 13,20 —	+ 9,59 —	3,61 —
October . . .	+ 10,14 —	+ 6,86 —	3,28 —
November . .	+ 7,37 —	+ 51,30 —	2,07 —
December . .	+ 1,70 —	+ 0,29 —	1,41 —
Im ganzen Jahr	+ 9,25 —	+ 6,33 —	2,92 Grade.

Berechnet man aus diesen Beobachtungen nach den neueren, vom Prof. *August* in Berlin verbesserten Formeln und Tabellen *), die Temperatur des Thaupuncts, die Elasticität der in der Luft schwebenden Wasserdünste, den Sättigungsgrad der Luft (das Maximum deren Sättigung = 100 gesetzt) und die in einem pariser Kubikschuh enthaltene Menge Wasser in Granen; so erhält man folgende Resultate, welche wir hier näher für die einzelnen Verhältnisse berechnet mittheilen, indem wir aus unseren Gegenden noch wenig regelmässig fortgesetzte Beobachtungen über diese hygrometrischen Verhältnisse besitzen.

*) Ueber die Fortschritte der Hygrometrie in der neuesten Zeit von Dr. *August*. Berlin 1830 bei *Trautwein*. In 4.

Digitized by Google

In den Monaten.	Temperatur Nachmittags 2 Uhr		Der Thaupunct also unter der Lufttemperatur. Grade.	Elasticität der Wasserdünste. Linien.	Sättigungsgrad der Luft.	Wasser in einem pariser Kubikschuh Luft. Gran.
	der Luft.	des Thaupunctes.				
Januar . .	— 5,22° R.	— 9,63	4,31	0,957	66,4	1,58
Februar . .	+ 0,52 —	— 3, 8	4,32	1,609	68,7	2,60
März . . .	+ 8,39 —	— 0, 1	8,49	2,220	49,6	3,48
April . . .	+ 12,44 —	+ 3, 5	8,94	3,016	49,1	4,63
Mai . . .	+ 15,24 —	+ 5, 5	9,74	3,553	46,7	5,37
Juni . . .	+ 15,93 —	+ 7, 4	8,53	4,158	51,7	6,26
Juli . . .	+ 18,95 —	+ 8, 4	10,55	4,504	48,3	7,17
August . .	+ 17,63 —	+ 7,37	10,26	4,140	45,4	6,14
September .	+ 13,20 —	+ 5,70	7,50	3,611	55,3	5,60
October . .	+ 1,14 —	+ 2,40	7,70	2,751	53,5	4,27
November .	+ 7,37 —	+ 2,30	5,07	2,727	65,9	4,29
December .	+ 1,70 —	— 2,90	4,60	1,738	67,1	2,81
Im ganzen Jahr	+ 9,25 —	+ 2,30	6,95	2,719	56,6	4,23

Es ergiebt sich aus diesen Beobachtungen, dass in unserm Klima die Elasticität der Wasserdünste und die Menge des in der Luft schwebenden Wassers regelmässig zunimmt, so wie die Temperatur in der wärmern Jahreszeit steigt, während der Thaupunct von Monat zu Monat tiefer unter die mittlere Lufttemperatur herabsinkt und der Sättigungsgrad der Luft daher geringer wird, oder mit andern Worten die Luft weniger mit Feuchtigkeit gesättigt ist, und daher die relative Trockenheit der Luft grösser wird, womit auch die oben durch das Fischbeinhygrometer erhaltenen Resultate übereinstimmen.

Nach beiden Beobachtungsreihen war die relative Feuchtigkeit am grössten (die Luft war dem Maximum ihrer Sättigung am nächsten) in den Monaten Februar und December; am weitesten davon entfernt war sie in den Sommermonaten. Die grösste Trockenheit zeigte die Luft den 5. August; die Temperatur der Luft war an diesem Tage Nachmittags 2 Uhr + 26,2, die des feuchten Thermometers + 15,8. Die Psychrometer-Differenz betrug demnach

Digitized by Google

10,4° R. *); der Thaupunct lag daher bei + 7,3 oder 18,8° unter der Lufttemperatur. Auch das Fischbeinhygrometer zeigte nach den oben mitgetheilten Resultaten an diesem Nachmittag die grösste relative Trockenheit. Wir hatten die Tage zuvor *N* und *NO* Winde, den 5. August selbst *SW*, am folgenden Tag jedoch wieder *N* Wind. Der Himmel war heiter, das Barometer ziemlich ruhig auf mittlerer Höhe.

Vergleicht man die Temperatur des Thaupunctes mit der täglich in der Frühe nach einem Thermometrographen beobachteten, geringsten Temperatur: so liegt der Thaupunct Nachmittags 2 Uhr in den Frühlingsmonaten im Mittel 2 Grade, in den Sommermonaten gegen 3 Grade unter dem täglichen Minimum, nähert sich diesem im Herbst auf einen Grad und fällt in den Wintermonaten am häufigsten mit ihm zusammen. Die Beobachtungen selbst ergaben:

Temperatur des Thaupunctes.	Tägliches Minimum.	Differenz.
im Frühling . . . + 2,93	+ 4,95	— 2,02
— Sommer . . . + 7,72	+ 10,47	— 2,75
— Herbst . . . + 3,47	+ 4,59	— 1,12
— Winter . . . — 5,43	— 5,33	— 0,10

Es bilden sich Nebel, sobald sich die Temperatur der Luft bis auf den Thaupunct erniedrigt. Aus diesen Temperaturdifferenzen erklärt sich zur Genüge, warum die Nebel in der wärmern Jahreszeit bei uns am seltensten sind, im Frühling und vorzüglich im Herbst häufiger werden, am häufigsten jedoch in der kältern Jahreszeit eintreten, wo sie nicht selten Tage lang anhalten.

*) Diese Psychrometer-Differenz ist selbst noch 2,4° grösser, als die von Prof. *Erman* am 20. Mai 1827 in Berlin beobachtete (siehe S. 13 der oben angeführten Abhandlungen von *August*); unsere von Weltmeeren entferntere, zugleich höhere Lage ist ohne Zweifel die Ursache dieser grössern Trockenheit.

Digitized by Google

Mangan - und Chlorverbindungen.

1. *Ueber Mangansäure, Uebermangansäure, Ueberchlorsäure und die Salze dieser Säuren* *).

von

E. Mitscherlich **).

(Hierzu Taf. I. Fig. 1—6.)

Scheele beobachtete zuerst die Erscheinungen, welche durch zwei eigenthümliche Säuren des Mangans, die Mangan- und Uebermangansäure, von der in gegenwärtiger Denkschrift die Rede seyn soll, hervorgebracht werden. Nach *Scheele* haben sich mehrere ausgezeichnete Chemiker mit Untersuchungen über diesen Gegenstand beschäftigt; *Chevreul*, *Chevillot* und *Edwards*, *Forchhammer*, *Fromherz* und *Unverdorben* haben zu den bereits bekannten Thatsachen noch mehrere neue, mehr oder weniger interessante hinzugefügt, bei allem dem aber den Gegenstand noch nicht völlig erschöpft. Diese Erscheinungen würden schon längst erkannt seyn, wenn die grosse

*) Aus den *Ann. de Chim. et de Phys.* B. XLIX. S. 113 ff. übersetzt von *Ad. Duflos*.

**) Diese Abhandlung wurde vor zwei Jahren in der Akademie der Wissenschaften zu Berlin gelesen. *Berzelius* hat in seinem Lehrbuche Th. III. S. 804 einige Thatsachen daraus mitgetheilt. Die schönen Entdeckungen des Herrn *Sérullas* haben seitdem unsere Kenntnisse in Betreff der Ueberchlorsäure und ihrer Salze vermehrt. Eigene Versuche haben mich von der Richtigkeit der von ihm mitgetheilten Thatsachen überzeugt, und ich habe gefunden, dass seine Methode zur Bereitung des überchlorsauren Kalis durch Erhitzung des chlorsauren Salzes eben so einfach als vortheilhaft ist. *M.*

Digitized by Google

Schwierigkeit, jene Verbindungen rein und in hinlänglicher Menge zu erhalten, genaue Versuche nicht fast unmöglich gemacht hätte. Diese Verbindungen werden in vielen Fällen leicht zersetzt; die Auflösungen dürfen nicht filtrirt, und die Krystalle nicht auf Papier gelegt werden, denn sie werden durch organische Substanzen augenblicklich zerlegt. Ausgezeichnete deutliche Krystalle von mangansaurem Kali, welche ich erhielt, setzten mich in Stand, ihre Form zu untersuchen; da ich sie in allem mit der des chromsauren, selensauren und schwefelsauren Kalis übereinstimmend fand, so wurde ich durch diese Beobachtung, welche in Bezug auf die zwischen der Krystallform der Körper und den bestimmten Proportionen stattfindenden Beziehungen von grosser Wichtigkeit war, veranlasst genaue Versuche über diese Säuren und ihre Verbindungen anzustellen.

Wirkung des Kalis auf das Manganhyperoxyd.

Werden gleiche Theile Kali und Manganhyperoxyd bis zum Rothglühen erhitzt, die geglühete Masse dann mit Wasser übergossen, so erhält man eine grüne Auflösung, worin kohlensaures Kali, kaustisches Kali und eine Verbindung von Kali und Mangan, welches sich auf eine höhere Oxydationsstufe als die des Hyperoxyds befindet, enthalten ist. Wird die Mischung bei Zutritt der Luft bis zum Rothglühen erhitzt, so findet Absorption von Sauerstoff Statt, wie bereits schon von *Edwards* und *Chevillot* gezeigt worden ist. Die grüne Verbindung entsteht indess auch, wenn man das Manganhyperoxyd mit dem Kali in einer Retorte, bei Ausschluss der Luft, glüht. Zehn Grammen Manganhyperoxyd mit Kali in einem verschlossenem Gefässe geschmolzen, dann mit Wasser aufgenommen, haben eine Lösung gegeben, woraus durch Zersetzung der Mangansäure Fällung und Glühen des Manganoxyduls 1 Grm. Manganoxydoxydul erhalten wurde. In diesem Falle hat die Ueberoxydation des Mangans in derselben Weise stattgefunden, wie die des rothen Bleioxydes zu braunem, durch Uebergiessen mit Salpetersäure. Der braune Absatz, welcher sich in der grünen Lösung erzeugt, besteht aus Mangan-

Digitized by Google

oxydhydrat und Manganhyperoxydhydrat. Ob derselbe eine chemische Verbindung oder nur ein Gemenge sey, wage ich nicht zu entscheiden. Die Mangansäure ist dergestalt entstanden, dass ein Theil des Hyperoxyds zu Oxydul reducirt wurde, während der ausgeschiedene Sauerstoff zu einem andern Theile des Hyperoxyds übertrat; ein Theil des Hyperoxyds ist nicht zersetzt worden, wie sich aus der Menge der gebildeten Mangansäure ergiebt. Wenn man, nach Ablagerung des braunen Pulvers, die dunkelgrüne Flüssigkeit abgiesst, dann im luftverdünnten Raume neben Schwefelsäure verdampfen lässt, so erhält man schön reine Krystalle von grüner Farbe, welche häufig mit Krystallen von Kalihydrat und kohlensaurem Kali untermengt sind. Sie werden auf trockene Ziegel- oder Thonstücke gelegt, welche ihnen, ohne eine Zersetzung herbeizuführen, die Feuchtigkeit entziehen. Lässt man die Auflösung beim Zutritte der Luft verdampfen, so können durch den Einfluss der in der Luft enthaltenen Kohlensäure rothe Krystalle entstehen, auf deren Entstehung ich späterhin zurückkommen werde. Löst man die grünen Krystalle in Wasser auf, so erhält man eine *rothe* Lösung, woraus beim Verdampfen Krystalle von gleicher Farbe anschiessen. Die grünen Krystalle sind mangansaures Kali und von gleicher Form mit dem schwefelsauren Salze derselben Base; die rothen Krystalle haben die Form des überchlorsauren Kalis. Eine genaue Analyse hat gezeigt, dass die, diesem Oxydationsgrade des Mangans entsprechenden chlorsauren Salze 7 Th. Sauerstoff enthalten; dieserhalb hat es mir passend geschienen, jene Oxydationsstufe des Mangans, welche den Schwefel-, Selen- und Chromsäuren entspricht die Benennung Mangansäure beizulegen, die höchste Oxydationsstufe des Mangans dagegen Uebermangansäure, und die entsprechende höchste Oxydationsstufe des Chlors Ueberchlorsäure zu nennen, mit Zugrundelegung der von *Gay-Lussac* für die Unterschwefelsäure gewählten Nomenklatur.

Digitized by Google

Mangansäure und mangansaure Salze.

Ich habe eine grosse Anzahl von Versuchen Behufs der Analyse der Mangan- und Uebermangansäure unternommen, bevor es mir gelang, eine eben so leichte als genaue Analysirmethode aufzufinden, welche auf der Eigenschaft der Uebermangansäure beruht, bei + 30° eine beginnende, und bei 100° eine vollständige Zersetzung in Sauerstoff und Hyperoxyd zu erleiden. Da aber das mangansaure Kali schon durch Behandlung mit Wasser, Hyperoxyd und übermangansaures Kali liefert, so kann man sich desselben Verfahrens auch zur Analyse der mangansauren Verbindungen bedienen. Mangansaures oder übermangansaures Kali wurde mit Salpeter- oder Schwefelsäure übergossen, das sich entwickelnde Gas über Quecksilber in einer nach K. Centim. getheilten Glasröhre aufgesammelt und das Volum des erhaltenen Gases auf 0° Temperatur und 0,760 M. Barometerhöhe in trockenem Zustande berechnet.

0,9705 Grm. mangansaures Kali, welche mit verdünnter Salpetersäure übergossen und bis zur vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit gekocht wurden, lieferten 58,9 K. Centim. trockenen Sauerstoff = 0,0844 Grm. Aus 100 Th. des mangansauren Kalis waren folglich durch Salpetersäure 8,7 p. C. Sauerstoff entbunden worden.

1,204 Grm. mangansaures Kali, in Salzsäure gelöst, dann durch kohlensaures Ammoniak gefällt, lieferten 0,459 geglühetes Manganoxydoxydul, und durch Verdampfen der Flüssigkeit 0,882 geglühetes Chlorkalium. Für 100 Theile mangansaures Kali beträgt demnach die Menge des Kalis 46,34 und die des Manganoxydoxyduls 38,12, welche letztere 44,30 Manganhyperoxyd, worin 15,95 Sauerstoff enthalten sind, entsprechen. Die Menge des durch die Salpetersäure entwickelten Sauerstoffes beträgt folglich nahe die Hälfte vom Sauerstoffe des Manganhyperoxydes. 46,34 Kali enthalten 7,85 Sauerstoff, oder halb so viel als im Hyperoxyd, und ein Drittel so viel als in der Mangansäure enthalten ist. Wenn man nun hiervon ausgehend mit grösserer Schärfe die Zusammensetzung des mangansauren Ka-

Digitized by Google

lis berechnet, so findet man, dass in 100 Theilen desselben enthalten sind:

47,37 Kali
52,63 Mangansäure.

Bei der Umwandlung von 52,63 Mangansäure in Hyperoxyd entweichen 8,03 Sauerstoff. Das Resultat des Versuches weicht um $\frac{7}{10}$ p. C. hiervon ab; diess rührt aber von der grossen Leichtigkeit her, womit sich das Salz zersetzt, wodurch die Menge des Kalis vermindert wird.

Das Manganhyperoxydhydrat wurde bereits von *Berthier* entdeckt und in verschiedener Weise bereitet. Dessen Bildung durch Auflösung der Mangansäure und der übermangansauren Salze war noch nicht bekannt. Wenn es durch Zersetzung der Säure mittelst Salpetersäure bereitet worden ist, so ist es so braun, dass es fast schwarz erscheint; mit Schwefelsäure ist es heller. Eine unbestimmte Menge dieses Hyperoxydes wurde in einer Retorte geglüht und das entweichende Sauerstoffgas aufgefangen; es betrug im trockenen Zustande bei 0° und 0,760 Barometerstand 46,2 K. Centim. = 0,06618 Grm. Die Verwandlung desselben in Oxydoxydul gelang mir in der Retorte nicht vollständig. Durch stärkeres Erhitzen in einem Platintiegel verlor es 0,049 Grm. Sauerstoff und wurde roth; das rückständige Oxydoxydul wog 0,954 Grm. Um zu einem noch genauern Resultate zu gelangen, übergoss ich es mit Schwefelsäure, dampfte ab und erhitzte den Rückstand bis zum Glühen; ich erhielt 1,863 Grm. schwefelsauren Manganoxyduls, welche 0,9521 Manganoxydoxydul entsprechen.

0,954 Oxydoxydul werden beim Glühen von 1,083 Manganhyperoxyd erhalten; der Verlust an Sauerstoff beträgt dabei 0,129. Der Versuch hatte 0,115 ergeben; dieser etwas über 1 p. C. betragende Unterschied rührt von der Schwierigkeit her, welche die Zerlegung des Hyperoxydhydrats darbietet. Der eben angeführte Versuch zeigt indess zur Genüge, dass das angewandte Pulver Manganhyperoxyd war.

In einem andern Versuche lieferten 0,6525 Mangan-

Digitized by Google

hyperoxydhydrat 0,4735 Oxydoxydul, welche 0,538 Manganhyperoxyd entsprechen; folglich enthielt die Verbindung 0,1145 Wasser = 0,1009 Sauerstoff, und 0,538 Manganhyperoxyd = 0,194 Sauerstoff. Der Sauerstoff des Wassers verhält sich also zu dem des Hyperoxydes wie 1 : 2. Das Hyperoxyd verliert den letzten Antheil Wasser, so wie Sauerstoffgas zu entweichen anfängt.

Vergebens habe ich gesucht, das Manganoxydul, so wie auch das Hyperoxydhydrat auf einem einfachern und leichtern Weg als durch Erhitzung zu erforschen. Vermengt man Manganhyperoxydhydrat mit wässeriger schwefeliger Säure, so entsteht viel unterschwefelsaures Manganoxydul, und gleichzeitig auch, bald mehr, bald weniger, schwefelsaures Mangan. Ich habe die Mengen dieser beiden Säuren durch Baryt bestimmt und daraus die an die schwefelige Säure abgetretene Sauerstoffmenge berechnet. In gleicher Weise habe ich auf diesem Wege gefunden, dass sich bei der Zersetzung der mangansauren und übermangansauren Salze Manganhyperoxyd bildet, welches durchaus kein Oxyd enthält; denn sonst würde es nur halb so viel schwefelige Säure oxydirt haben. Diese Methode, das Hyperoxyd zu analysiren ist übrigens noch langwieriger als die durch Wärme. Dass sich bei Zerlegung des natürlichen Manganhyperoxyds in dieser Weise Schwefelsäure bildet, ist schon früher von *Heeren* beobachtet worden.

Die Krystalle des mangansauren Kalis bieten dieselben secundären Flächen, dieselben Hemitropien, und auch dieselben Modificationen in der Grösse der Flächen, wie das schwefelsaure, selensaure und chromsaure Kali dar (*Poggendorff's* Ann. XVIII. S. 168). Taf. I. Fig. 3 stellt die beim mangansauren Kali beobachteten Flächen dar. Die Fläche a' neigt sich gegen a'' unter einem Winkel von 121° 10½′, gegen h von 119° 24¾′, und h gegen M unter einem Winkel von 113°.

Die Leichtigkeit, womit sich das mangansaure Kali zersetzt, verhindert die Anwendung desselben zur Darstellung anderer mangansaurer Salze. Kaustisches Natron liefert durch Erhitzen mit Manganhyperoxyd mangansaures

Digitized by Google

Natron, dessen Löslichkeit zu gross ist, als dass es durch Krystallisation von dem kohlensauren und dem kaustischen Natron getrennt werden könnte. Salpetersaurer Baryt liefert durch Zusammenschmelzen mit Manganhyperoxyd mangansauren Baryt. Vermischt man eine Auflösung von übermangansaurem Baryt mit einer Auflösung von kaustischem Baryt, und lässt die Flüssigkeit einige Zeit hindurch in einem halb angefüllten Glase stehen, so bilden sich an der Oberfläche grüne Krystalle, welche im Wasser unlöslicher mangansaurer Baryt sind.

Uebermangansäure und deren Salze.

Behandelt man mangansaures Kali mit einer Auflösung von kaustischem Kali, so wird es ohne Zersetzung aufgelöst; lässt man die Auflösung unter der Luftpumpe verdampfen, so schiesst das mangansaure Kali von Neuem in Krystallen an. Diese sind mit Krystallen von Kalihydrat untermischt, welche sich im luftverdünnten Raume sehr leicht erhalten lassen. Löst man das mangansaure Kali in Wasser auf, so wird es zerlegt, und es entsteht ein brauner, krystallinischer Niederschlag, welcher eine Verbindung von Manganhyperoxyd mit Kali zu seyn scheint, und durch Auslaugen mit Wasser zerlegt wird, indem dieses das Kali aufnimmt und zuletzt nur Manganhyperoxydhydrat zurücklässt. Die Auflösung besitzt eine sehr intensive rothe Farbe. Lässt man sie so weit verdampfen, bis sich Krystalle auf der Oberfläche bilden, und giesst man die klare, heisse Lösung dann von dem etwaigen Niederschlag in eine erwärmte Schaale ab, so erhält man durch Erkältung Krystalle von schön rother Farbe. Dasselbe tritt auch ein, wenn man eine Auflösung von mangansaurem Kali dem Zutritte der Luft aussetzt, so dass sie Kohlensäure daraus aufnehmen kann; sobald der Ueberschuss des Alkalis gesättigt ist, wird die Auflösung roth, während sich gleichzeitig ein Niederschlag ablagert. Man erhält zuweilen bei der Bereitung von mangansaurem Kali ein Gemeng aus diesem letztern Salz und den rothen Krystallen, wenn die Auflösung während des Verdampfens Kohlensäure im Ueberschuss absorbirt.

Digitized by Google

Löst man übermangansaures Kali in Kalilauge auf, und lässt diese Lösung unter der Luftpumpe neben Vitriolöl verdampfen, so erhält man von Neuem rothe Krystalle von übermangansaurem Kali und es zersetzt sich nur eine sehr geringe Menge desselben. Eine sehr verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali wird in der Kälte durch einen Zusatz von Kali langsam zerlegt, schneller aber, wenn sie mit mangansaurem Kali erhitzt wird. Hierzu ist es indess nothwendig, dass die Auflösung hinlänglich verdünnt sey, damit die Flüssigkeit das freiwerdende Sauerstoffgas absorbiren könne. Bei dem langsamen Vorsichgehen der Zerlegung, nimmt die grüne Verbindung an Menge zu, während sich die rothe vermindert, bis dass die Flüssigkeit vollständig roth geworden ist; man bemerkt während dieser Umwandlung eine Reihe von Veränderungen, welche aus der Mischung von Grün und Roth in verschiedenen Verhältnissen hervorgehen. Dieser Farbenwechsel ist die Veranlassung gewesen, dass man dieser Lösung die Benennung *mineralisches Chamäleon* beigelegt hat. Es war schwer zu bestimmen, wo die kleine Quantität Sauerstoff hinkomme, welche entwickelt wird; es ist sehr wahrscheinlich, dass sie sich mit einer kleinen Menge organischer Materie, welche in dem Kali als fremde Beimischung enthalten ist, verbindet. Setzt man zu der grünen Lösung Säure zu, so wird sie wieder roth; es entsteht Uebermangansäure unter Fällung eines braunen Pulvers.

1 Grm. übermangansaures Kali, mit Salpetersäure übergossen und bis zur vollständigen Zersetzung der Säure erhitzt, liefert 105,9 K. Centim. = 0,1518 Grm. trockenes Sauerstoffgas. Das Manganhyperoxydhydrat, abfiltrirt und geglüht, hinterliess 0,4785 Grm. Oxydoxydul, bestehend aus 0,348 Mangan und 0,1305 Sauerstoff; 0,348 Mangan sind aber im Hyperoxyde mit 0,196 Sauerstoff verbunden. Hieraus ergiebt sich das Verhältniss 0,196 : 0,1518 = 4 : 3,1; so dass also in der Uebermangansäure 7 Verhältnisstheile Sauerstoff und 2 Metall enthalten sind. In einem zweiten Versuche lieferte ½ Grm. übermangansaures Kali 0,0525 Grm. Sauerstoff. In einem dritten lieferten 2,000 desselben

Digitized by Google

Salzes 0,985 Manganoxydoxydul = 1,420 Uebermangansäure, und 1,295 Salpeter = 0,6027 Kali. Es enthalten demnach 100 Theile übermangansaures Kali 71 Säure = 35,2 Sauerstoff und 30,135 Kali = 5,1 Sauerstoff. Der Sauerstoff des Kalis verhält sich zu dem der Säure wie 1 : 6,9; woraus als das richtige Verhältniss 1 : 7 hervorgeht. 100 Th. übermangansaures Kali enthalten also:

70,53 Säure
29,47 Kali

Mehrere Versuche, welche ich vor der Entdeckung einer bessern Analysirmethode unternahm, lieferten Resultate, welche obigem sehr nahe stehen.

Das übermangansaure Kali ist in Wasser nur sehr wenig löslich; ein Theil erfordert 15 bis 16 Theile Wasser. Alle übrigen Manganate sind sämmtlich löslicher, mit Ausnahme des übermangansauren Silberoxydes, wovon ein Theil 109 Th. Wasser zur Lösung bedarf. Ein unlösliches Salz habe ich durchaus nicht auffinden können. Die Uebermangansäure besitzt eine so grosse Verwandtschaft zum Kali, dass sie sich mit keiner andern Base durch Wechselzersetzung verbinden lässt. Man kann eine Lösung von übermangansaurem Kali mit einer Lösung von chlorsaurem Baryt vermischen und verdampfen; das übermangansaure Kali schiesst neben dem chlorsauren Baryt an, ohne dass ein Wechsel zwischen den Säuren Statt gefunden hätte. Das Silberoxyd ist das einzige Mittel, um die Uebermangansäure mit anderen Basen zu verbinden. Wird eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyde mit einer heissen Lösung von übermangansaurem Kali vermischt: so schiessen während des Erkaltens grosse und schöne Krystalle von übermangansaurem Silberoxyd an, welche sich sehr leicht messen lassen. Man kann das Salz von Neuem in Wasser lösen und krystallisiren lassen; man darf nur die Lösung nicht bis zum Siedepunct erhitzen, weil sich dann ein geringer Theil des Salzes zerlegt, was beim langsamen Verdampfen nicht stattfindet. Mittelst des übermangansauren Silberoxydes lassen sich alle übrigen Salze darstellen, wenn man zu den Krystallen dieses Salzes diejenige Menge eines Chlorides zu-

Digitized by Google

setzt, welche zu ihrer Zerlegung erforderlich ist. Man verwandelt die Krystalle zuvörderst in ein feines Pulver, reibt sie lang und anhaltend mit der Lösung des Metallchlorids, und wäscht das entstandene Silberchlorid mit Wasser aus. Wenn die Lösung Chlorsilber beigemischt enthält, so muss man es absetzen lassen, indem, wie ich bereits erwähnt habe, keine dieser Auflösungen filtrirt werden darf. Auf diesem Wege lassen sich alle Basen mit der Uebermangansäure verbinden, welche zu den concentrirtesten Säuren gehört. Mit dem Bleioxyde, dem Mangan- und Eisenoxydul kann sie indess nicht verbunden werden, denn diese Basen werden von der Uebermangansäure höher oxydirt, indem diese einen Theil ihres Sauerstoffs abgiebt. Die übermangansauren Salze sind zum grössten Theil im Wasser sehr leicht löslich, wie z. B. die vom Natron, vom Strontian, von der Talkerde, vom Zink, vom Kupfer u. s. w. In Krystallen von leicht bestimmbaren Formen können nur die Salze vom Ammoniak, vom Kali, vom Lithion und vom Baryt erhalten werden. Ich werde später auf die Form dieser Salze zurückkommen. Löst man übermangansauren Baryt in Wasser auf, und setzt Schwefelsäure bis zur vollständigen Fällung des Baryts hinzu, so erhält man die Uebermangansäure isolirt und in Wasser gelöst. Die Auflösung ist, gleichwie die Lösung der Salze, intensiv roth gefärbt. Es ist mir nicht gelungen, im Sommer, wo ich diese Versuche unternahm, die Uebermangansäure concentrirt zu erhalten. Sie zersetzt sich bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft sehr langsam, sehr schnell aber bei 30 bis 40°; Manganhyperoxydhydrat fällt nieder und Sauerstoff entweicht. Hieraus kann man entnehmen, dass sie nicht flüchtig ist. Die Uebermangansäure übertrifft noch in der Leichtigkeit, womit sie den Sauerstoff abgiebt, das oxydirte Wasser; sie bleicht augenblicklich die verschiedenen gefärbten vegetabilischen und animalischen Substanzen; diess findet auch bei den Salzen Statt, aber in geringerem Grade. Das übermangansaure Ammoniak zersetzt sich nicht; man kann es auflösen und verdampfen. Setzt man zu einem übermangansauren Salz Ammoniak im Ueber-

Digitized by Google

schusse zu, so entweicht augenblicklich Stickgas; beide, Ammoniak und Säure, werden zerlegt. Ich habe versucht die Zusammensetzung der Uebermangansäure aus der Menge des entweichenden Gases zu berechnen; diess gelang aber nicht, weil bei dieser Zerlegung gleichzeitig eine Sauerstoffverbindung des Stickstoffs entsteht. Was man bis zum heutigen Tag als Mangansäure betrachtet hat, war übermangansaures Kali oder übermangansaures Baryt.

Analyse der Ueberchlorsäure und des überchlorsauren Kalis.

Da die überchlorsauren Salze in Hinsicht auf Krystallform und chemische Zusammensetzung der Substanzen interessante Resultate erwarten liessen, so habe ich zuvor Versuche im Grossen damit angestellt. Man verschafft sich das überchlorsaure Kali in sehr leichter Weise, wenn man an freier Luft in einer flachen Schale zu concentrirter Schwefelsäure geschmolzenes und wieder fein gepulvertes chlorsaures Kali nach und nach und in kleinen Mengen wirft, indem man gleichzeitig die Schwefelsäure gelinde erwärmt. Bei Anwendung eines Theiles chlorsauren Kalis auf einen Theil Schwefelsäure, zersetzt sich das Salz vollkommen; es entsteht doppeltschwefelsaures Kali, überchlorsaures Kali und chlorige Säure. Die chlorige Säure entweicht entweder unzersetzt oder zersetzt als Chlor und Sauerstoff, ohne dass der Experimentator der geringsten Gefahr ausgesetzt ist, wenn er sich nur vor dem Einathmen der entweichenden Gase hütet. Das überchlorsaure Kali ist im Wasser wenig löslich, das doppeltschwefelsaure hingegen leicht; man kann beide daher durch Krystallisation von einander scheiden. Bei der Bestimmung der Krystallform des übermangansauren Kalis, welches ich zu Anfange des Versuches für doppeltmangansaures Salz ansah, hatte ich mich überzeugt, dass dessen Form mit der des überchlorsauren Kalis übereinstimmte. Ich nahm also an, dass die Ueberchlorsäure 6 M. G. Sauerstoff enthalte. Graf *Stadion's* Analyse, welche 7 Verhältnisstheile ergeben hatte, bedurfte einer Wiederholung, denn ein solches Verhältniss war noch bei keiner Säure beobachtet worden; diess veranlasste mich,

Digitized by Google

die Analyse der Ueberchlorsäure vor der des übermangansauren Kalis zu unternehmen. Man kann dem überchlorsauren Kali durch starkes Erhitzen alles Krystallisationswasser entziehen, besonders wenn man es vorher gepulvert hat. Zur Zerlegung erfordert es schwache Glühhitze, und gegen das Ende Steigerung der Temperatur. Das Chlorkalium ist in dieser Temperatur flüchtig, mengt sich daher dem entweichenden Sauerstoffgase dampfförmig bei, und kann beim Erkalten mechanisch mit fortgerissen werden. Um diess so viel als möglich zu verhindern, ist es nothwendig, sehr langsam zu operiren und sich keiner Retorte zu bedienen, sondern eine Barometerröhre anzuwenden, woran ein Entwickelungsrohr angeschmolzen worden, damit aus dem Sauerstoffgase sich das Chlorkalium absetzen könne.

0,600 Grm. überchlorsaures Kali lieferten 192,1 K. C. = 0,275 Grm. Sauerstoff; in einem andern Versuche lieferte dieselbe Menge des Salzes 191,9 Kub. C. = 0,2749 Grm. Sauerstoff. Hieraus ergiebt sich nun folgendes Verhältniss:

0,3248 (600 — 2752): 2752 = 100 : 84,73.

Wenn die Ueberchlorsäure 6 Verhältnisstheile Sauerstoffe enthielte, so würde man auf 100 Th. Chlorkalium 75,04 Sauerstoff erhalten haben; bei 7 Verhältnisstheilen, würde diese Menge 85,76 betragen. Ich erhielt ein ähnliches Resultat, als ich den Rückstand nach dem Glühen des überchlorsauren Kalis bestimmte; obgleich bei diesem Versuche nicht dieselbe Genauigkeit wie bei dem erstern erreicht werden kann, weil das Chlorkalium vom Sauerstoffgase mit fortgerissen wird, so war das Ergebniss doch vollkommen dasselbe. 2,27155 Grm. des Salzes verloren beim Glühen 1,2515 Grm.; auf 100 Th. Chlorkalium waren also 85,5 Sauerstoff entwichen.

Es ergiebt sich hieraus die Richtigkeit der von *Stadion* angegebenen Zusammensetzung. Der in dieser Beziehung mit der Uebermangansäure angestellte Versuch, hat bewiesen, dass diese Säure ebenfalls 7 Verhältnisstheile Sauerstoff enthalte. Derselbe Umstand, welcher die Darstellung der übermangansauren Salze schwierig machte, steht auch der der überchlorsauren Salze entgegen. Das Kalisalz ist von

Digitized by Google

allen diesen Salzen das am schwierigsten lösliche, und es lassen sich andere Verbindungen nur mit Hülfe der Fluorsilicate darstellen. Ich habe das überchlorsaure Kali durch kieselfluorwasserstoffsaures Ammoniak, Kupferoxyd, Bleioxyd u. s. w. gefällt, oder ich habe es geradezu mit Kieselfluorwasserstoffsäure zerlegt und dann die Base mit der Säure verbunden. Alle überchlorsaure Salze mit Ausnahme des Kali- und Ammoniaksalzes sind im Wasser sehr löslich; die meisten sind zerfliesslich, wie z. B. das Natron-, Baryt-, Kupfer- und Eisensalz. Die Krystallform des überchlorsauren Silbers ist zwar bestimmbar, lässt aber nicht leicht eine Messung zu; Ammoniak löst es auf und erzeugt damit eine krystallisirbare Verbindung. Ich konnte nur die Krystallform des überchlorsauren Kalis und Ammoniaks bestimmen; sie stimmt mit der der entsprechenden übermangansauren Salze. Ich werde daher die Beschreibung der Zahl und der Bildung ihrer Flächen mit der dieser letzteren vereinigen.

Krystallform der überchlorsauren und übermangansauren Kali- und Ammoniaksalze, und des übermangansauren Baryts und Silberoxyds.

Die primitive Form der Salze, welche Kali und Ammoniak zur Basis haben, ist ein gerades rhombisches Prisma; die secundären Flächen *a*, *e*, *o*, *g*, *h* (Taf. I. Fig. 1 u. 2.) sind nach ihrem Verhältnissen zu einander und zu den primitiven Flächen, in der Figur angegeben, mittelst welcher auch deren Neigung berechnet werden kann.

Die Krystalle sind bald in der Richtung der Seitenflächen *M*, *M* des Prismas, bald in der der secundären Flächen *a* verlängert (Fig. 2).

Im überchlorsauren Kali	ist	$M : M$	$=$	$103^\circ\ 58\frac{1}{4}$
„ übermangansauren Kali	„	„	$=$	$103^\circ\ \frac{15}{12}$
„ überchlorsauren Ammoniak	„	„	$=$	$102^\circ\ 20$
„ übermangansauren Ammoniak	„	„	$=$	$103^\circ\ \frac{11}{12}$
„ überchlorsauren Kali	ist	$a : a$	$=$	$101^\circ\ 19\frac{1}{3}$
„ übermangansauren Kali	„	„	$=$	$101^\circ\ 40\frac{1}{3}$
„ überchlorsauren Ammoniak	„	„	$=$	$102^\circ\ 4\frac{5}{6}$
„ übermangansauren Ammoniak	„	„	$=$	102°

Digitized by Google

Die Krystallform des übermangansauren Silberoxyds ist ein schiefes rhombisches Prisma (Fig. 5 u. 6), worin die Neigung von M' gegen M'' 112° 7′, von P gegen M 92° 4′, von e gegen P 139° 12′ beträgt. Diese Krystalle bieten sehr viele secundäre Flächen dar, deren Verhältniss zu einander und zu den primitiven in der Figur angegeben ist, mittelst welcher sich die Neigung leicht berechnen lässt.

Die Krystallform des übermangansauren Baryts (Fig. 4) ist, in Hinsicht auf die primitiven und secundären Flächen, so wie auch auf die Winkel, völlig der der wasserleeren schwefelsauren Natron- und Silberoxydsalze ähnlich. Ich habe diese Form in einer frühern Abhandlung beschrieben und auch die Winkel angegeben. Die secundären Flächen e habe ich später beobachtet (*Poggendorff's* Ann. XII. S. 138).

Dieselbe Analogie, welche sich in der Krystallform der übermangansauren und überchlorsauren Kali- und Ammoniaksalze, der schwefelsauren Baryt-, Strontian- und Bleioxydsalze darbietet, zeigt sich auch zwischen dem übermangansauren Baryt und schwefelsauren Natron oder Silberoxyd. Es scheint, dass das Gesetz, welches diese Erscheinungen bedingt, wovon ich bei mehreren Gelegenheiten Beispiele angeführt habe (*Poggendorff's* Ann. XVIII. S. 173), tief verborgen liege, und dass man durch Entdeckung desselben zur Berechnung der Krystallformen zusammengesetzter Körper aus der der einzelnen Bestandtheile werde geführt werden. Der Isomorphismus der übermangan- und überchlorsauren Salze ist von grosser Wichtigkeit in Bezug auf das zwischen Form und chemischer Zusammensetzung bestehende Verhältniss, indem nunmehr der grösste Theil der Metalle mit den gasigen Körpern verglichen werden kann. Da nämlich das Mangan als Oxydul mit Kalk, Kupferoxyd, Eisenoxydul u. s. w., als Oxyd mit Eisenoxyd, Chromoxyd und Thonerde, als Mangansäure mit Chrom-, Schwefel- und Selensäure, und endlich als Uebermangansäure mit der Ueberchlorsäure isomorph ist, so können die genannten Metalle, Schwefel und Selen mit dem Sauerstoffe, dem Chlor, dem Iod u. s. w. verglichen werden.

Digitized by Google

2. *Ueber die Zusammensetzung der niederen Oxydationsstufen des Chlors,*

von

S o u b e i r a n *).

Es dürfte nicht uninteressant seyn im Zusammenhange mit dem Vorhergehenden die Resultate der neuesten Forschungen *Soubeiran's* über die Zusammensetzung der niederen Oxydationsstufen des Chlors hier in gedrängter Kürze mitzutheilen.

Chloroxydul (Euchlor).

Die Eigenthümlichkeit dieser gasförmigen Verbindung, welche von *Davy* durch Behandlung von chlorsaurem Kali mit Salzsäure erhalten, und als eine Verbindung von 4 Vol. Chlor und 2 Vol. Sauerstoffgas zu 5 Vol. verdichtet bezeichnet wurde, wird von vielen Chemikern, unter anderen auch von dem berühmten Verfasser der vorstehenden Abhandlung, in seinem neuen Lehrbuche (S. 407), in Zweifel gezogen. Herr *Soubeiran* hat eine Reihe analytischer Versuche damit unternommen, welche ihn zu der Ueberzeugung führten, dass das auf gewöhnliche Weise dargestellte, sogenannte Chloroxydul ein Gemeng aus Chlor und Chloroxyd sey. Durch langsames Hineinleiten in durch Wasserdampf höchst fein zertheiltes Quecksilberchlorür entzog er demselben alles freie Chlor, analysirte den Rückstand durch Erwärmung und erhielt so ein Gasgemenge, welches bei dreimaliger Analyse dem Volum nach zusammengesetzt war aus:

Sauerstoff	24,3	19,7	33
Chlor	13,0	10	17,80

C h l o r o x y d.

Diese Verbindung, welche von *Davy* und *Stadion* gleichzeitig entdeckt wurde, wird von dem erstern als eine Verbindung von 1 Vol. Chlor und 2 Vol. Sauerstoff,

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* XLVIII. S. 113 ff. im Auszug übersetzt von *Ad. Duflos.*

Digitized by Google

von letzterm als eine Verbindung von 2 Vol. Chlor und 3 Vol. Sauerstoff bezeichnet. *Soubeiran* hat das durch Behandlung von geschmolzenem chlorsauren Kali mit verdünnter Schwefelsäure in der Hitze dargestellte Gas als ein Gemeng von Chloroxyd mit abweichenden Mengen Sauerstoffgas erkannt. Nach Behandlung des Gases mit Wasser oder Quecksilber bleibt in beiden Fällen unabsorbirtes Sauerstoffgas zurück. Das aus der wässerigen Lösung des Gases wieder ausgetriebene Gas (wobei das Wasser unverändert, nicht sauer, zurückblieb) lieferte durch Detonation ein Gasgemenge, welches in drei Versuchen zusammengesetzt war aus:

Sauerstoff	21	19	23,2
Chlor	10	9	12

woraus die Richtigkeit von *Davy's* und *Gay-Lussac's* Angaben hervorgeht.

Chlorige Säure.

Ueber die Beschaffenheit der durch Einleiten von Chlor in wässerige alkalische Lösungen erhaltenen Flüssigkeiten, sind bekanntlich zwei von einander abweichende Ansichten zulässig. Nach der einen lässt sich der nun entstandene Körper als eine einfache Verbindung des Chlors mit dem angewandten Oxyd, also als ein Chloralkali, betrachten, nach der andern ist es ein Gemenge von einem Chlormetall und einem Sauerstoffsalze. Die Schwierigkeit der Entscheidung dieses streitigen Punctes lag bisher darin, dass alle Erscheinungen, welche die fragliche Verbindung bei Behandlung mit Reagentien darbot, gleich gut nach der einen wie nach der andern Ansicht erklärt werden konnten. In neuerer Zeit haben indess mehrere Chemiker, und darunter besonders *Berzelius* und *Liebig*, Beobachtungen bekannt gemacht, welche kaum anders als mit Zugrundelegung der letztern Ansicht genügend erklärt werden können. *Soubeiran* hat zu diesen Beobachtungen noch mehrere hinzugefügt, welche theils von der Art der Einwirkung der sogenannten alkalischen Chlorüre auf gewisse Metalle, theils von ihrem chlorometrischen Verhalten, theils endlich von

Digitized by Google

der Präexistenz von Metallchloriden in jenen Auflösungen hergenommen sind.

Oxydationserscheinungen durch Einwirkung alkalischer Chlorüre.

Liebig hat gezeigt, dass bei Aufeinanderwirken von Iod und Chlorkalklösung iodsaurer Kalk gebildet, und Chlor entwickelt wird. *Soubeiran* hat bei Schwefel, Phosphor und Arsen ein ähnliches Verhalten beobachtet.

Chlorkalklösung und fein zertheiltes metallisches Silber wirken nur sehr langsam auf einander, die Einwirkung ist erst nach mehreren Tagen beendigt. Am Boden des Gefässes findet sich Chlorsilber mit einer geringen Beimengung von Oxyd. Die Erfahrung, dass Silberoxyd und Chlorcalciumlösung bei der Digestion einander in Chlorsilber und Kalk zerlegten, erklärt das obige Resultat zur Genüge.

Quecksilber mit Chlorkalklösung geschüttelt, wird in ein graues Pulver verwandelt. Der Geruch der Flüssigkeit ist verschwunden und sie enthält nur noch neutrales Chlormetall. Das graue Pulver giebt mit Salpetersäure eine chlorfreie Lösung.

Eisen wird durch eine gleiche Behandlung in rothes Oxyd ohne Rückhalt von Chlor verwandelt. Die Flüssigkeit ist geruchlos und hält kaum etwas Eisen zurück.

Zinn, Zink, Antimon und Kupfer lassen unter denselben Umständen Oxydochloride und Kalk fallen; Kupfer und Zinn entbinden ausserdem noch Sauerstoff. Bei dem Zinn ist die Sauerstoffentwickelung nur sehr gering, vollkommen deutlich erscheint sie aber bei dem Kupfer. Diese Entwickelung von Sauerstoff, äussert Herr *Soubeiran*, scheint bei der Annahme von alkalischen Chlorüren durchaus unerklärlich zu seyn; bei der Annahme von chlorigsauren Salzen kann sie aber nur dadurch erklärt werden, dass man annimmt, das Chlor verbinde sich vorzugsweise und leichter als der Sauerstoff mit dem Kupfer, so dass von den Elementen der chlorigen Säure das Chlor vollständig vom Metall absorbirt werde, der Sauerstoff aber nur zum Theile.

Digitized by Google

Ueber die entfärbende Kraft der Chloralkalien.

Welter hat angegeben, dass wenn man ein gewisses Volum Chlor durch eine alkalische Lösung absorbiren lässt, die erzeugte Flüssigkeit eine entfärbende Kraft besitzt, welche der des absorbirten Chlors gleich kommt. *Soubeiran* hat gefunden, dass *Welter's* Versuch zwar richtig ist, aber nur unter den Umständen, unter welchen ihn letzterer Chemiker anstellte. *Welter* prüfte seine Flüssigkeit mit einer Lösung von Indig in Schwefelsäure; durch diese letztere wurde aber das Chlor regenerirt, und der Erfolg musste derselbe seyn, als wenn man sich des reinen Chlors bedient hätte. Herr *Soubeiran* liess gleiche Volumina Chlor, einerseits durch Wasser, anderseits durch eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron, absorbiren, und untersuchte dann vergleichungsweise die chlorometrische Wirksamkeit der beiden Flüssigkeiten mit schwefelsaurer Indigflüssigkeit und mit Lösungen vegetabilischer Farbestoffe, welche ohne Anwendung von Säuren bereitet worden waren. Im ersten Falle war die chlorometrische Wirksamkeit beider Flüssigkeiten gleich, im zweiten Falle verhielt sich die Wirksamkeit der reinen Chlorlösung zu der der alkalischen wie 1,62:1. Bei Anwendung eines Aufgusses der Blumenblätter von *Papaver rhoeas* war das Verhältniss wie 1,66:1.

Ueber die Präexistenz der Metallchloride in den Auflösungen der Chloralkalien.

Bekanntlich hat *Berzelius* gezeigt, dass wenn durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali in einer mit Chlorkalium gesättigten Flüssigkeit Chlorgas geleitet wird, man eine bleichende Flüssigkeit und Chlorkalium, welches herauskrystallisirt, erhält. Hieraus folgt aber, dass das alkalische Oxyd desoxydirt und eine neue Sauerstoffverbindung in der Flüssigkeit gebildet worden sey; man müsste denn annehmen wollen, dass das alkalische Chlorid die Lösungsfähigkeit der Flüssigkeit für Chlorkalium vermindert habe, was nicht sehr wahrscheinlich ist.

Soubeiran hat den Versuch von *Berzelius* mit Natron wiederholt und dasselbe Resultat erhalten; ausserdem hat

Digitized by Google

derselbe noch folgende Versuche angestellt, deren Ergebnisse die obengenannten Folgerungen noch mehr ausser Zweifel setzen.

Chlorkalklösung, welche vorsichtig mit Vermeidung aller Erwärmung bereitet worden war, wurde durch kohlensaures Natron zerlegt, das so erhaltene Chlornatron chlorometrisch geprüft, dann zur Trockene verdampft, hierauf abermals in Wasser gelöst und von Neuem geprüft; es hatte keine merkliche Veränderung erlitten.

Eine Lösung von Chlornatron wurde im luftverdünntem Raume zur Trockne verdampft, darauf mit einer gesättigten Kochsalzlösung so lange ausgelaugt, bis aller chlorige Geruch verschwunden war; es blieb ein Rückstand von Kochsalz zurück.

Eine recht reine Chlornatronlösung wurde im luftverdünnten Raume concentrirt. In einem gewissen Zeitpuncte zeigte sich die Substanz in drei ziemlich deutlich unterschiedene Schichten getheilt. Auf dem Grunde der Schale befanden sich kubische Krystalle von Kochsalz; die darüber stehende Flüssigkeit besass noch die Eigenschaften einer Chlornatronlösung, aber die oberen Wände der Schale waren mit einem efflorescirenden Salze bekleidet, welches, nachdem es mit ein wenig Wasser ausgewaschen und zwischen ungeleimten Papier ausgetrocknet worden war, den Geruch und die Eigenschaften chlorigsaurer Salze zeigte.

Bei einem Versuche, welcher in der Absicht die Menge des gebildeten Chlornatriums kennen zu lernen, angestellt wurde, hinterliess eine Menge Chlornatron, worin 4 Atome Natron enthalten waren, nach dem Auslaugen mit einer gesättigten Kochsalzlösung 2,122 Kochsalz, was nahe 3 Atomen entspricht, und dafür zu sprechen scheint, dass die chlorige Säure analog der salpeterigen Säure aus 1 Doppelatom Chlor und 3 Atom Sauerstoff ($= \dot{C}\dot{l}$) zusammengesetzt sey. Dieser letztere Versuch ist indess, wie Herr *Soubeiran* selbst bemerkt, zu verwickelt, und lässt zu wenig Präcision zu, als dass er entscheidend seyn könnte.

Digitized by Google

Verhalten der chlorigsauren Alkalien in der Wärme.

Chlorkalklösung in lebhafter Wärme bis zur Trockne verdampft, lässt Anfangs Sauerstoffgas, dann Chlor entweichen, beide indess in verhältnissmässig geringer Menge. Der trockene Rückstand hat den Geruch nach chloriger Säure ganz oder zum grössten Theile verloren, der chlorigsaure Kalk ist in Chlorcalcium und chlorsauren Kalk verwandelt. Zersetzt man die Auflösung dieses Rückstandes mit kohlensaurem Kali, so liefert die filtrirte Flüssigkeit beim Verdampfen chlorsaures Kali in bedeutender Menge. Herr Prof. *Liebig* hat übrigens gezeigt, dass man noch vortheilhafter denselben Zweck erreichen könne, wenn man zu der, durch Erhitzung zersetzten, Chlorkalklösung eine verhältnissmässige Menge Chlorkalium zusetzt und das Ganze zur Krystallisation abdampft; durch gegenseitiges Austauschen der Bestandtheile entsteht Chlorcalcium und chlorsaures Kali, welches letztere seiner Schwerlöslichkeit wegen zuerst herauskrystallisirt. Chlornatron und Chlorkali verhalten sich dem Chlorkalk ähnlich, doch geht bei diesen die Zersetzung langsamer und schwieriger vor sich; erst nach drei bis viermal wiederholter Auflösung und Abdampfung ist sie vollständig bewerkstelligt.

3. *Ueber die Schwefelchloride*,

von

J. Dumas *).

Im Allgemeinen nehmen die Chemiker nur eine einzige Verbindungsstufe des Chlors mit dem Schwefel an, doch giebt es deren zwei deutlich unterschiedene, nämlich ein rothes Chlorid, welches der unterschwefeligen Säure entspricht, und ein gelbes Subchlorid, welches wohl einem dem Selenoxyd analogen Schwefeloxyd entsprechen könn-

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* XLIX. S. 204 ff. übers. von *Ad. Duflos.*

Digitized by Google

te. Schon längst hatte ich die Bemerkung gemacht, dass die durch unmittelbare Verbindung von Chlor und Schwefel erhaltenen Zusammensetzungen eine veränderliche Farbe und ein unbeständiges specifisches Gewicht besassen. Ich zog hieraus den Schluss, dass sich das Chlor in mehreren Verhältnissen mit dem Schwefel verbinde; nachdem in neuerer Zeit durch eine Arbeit des Herrn *H. Rose* meine Aufmerksamkeit abermals auf diesen Gegenstand gelenkt worden war, ist es mir auch gelungen, diese verschiedenen Verbindungen zu trennen, nach Willkür zu erzeugen und ihre Selbstständigkeit ausser Zweifel zu setzen.

Einfachchlorschwefel (*Demi-Chlorure*). Diese Verbindung hat *Rose* untersucht. Sie wird erhalten durch Hindurchleiten eines Stromes trockenen Chlorgases durch überschüssigen Schwefel in der Kälte. Die Masse, worin noch unaufgelöster Schwefel enthalten ist, wird abdestillirt. Das Destillat ist Einfachchlorschwefel, dem noch eine geringe Menge freien Schwefels beigemischt ist; durch abermalige Destillation wird es davon befreiet.

Der Einfachchlorschwefel hat eine gelbe Farbe, er ist etwas zähe nach Art der fetten Oele; sein spec. Gew. ist = 1,687. Er siedet bei 138° C.; die Dichtigkeit seines Dampfes beträgt zu Folge des niedrigsten Resultates 4,70; zwei andere Versuche ergaben 4,72 und 4,75. Er hält fast immer einige Spuren Schwefel zurück, welche die Dichtigkeit des Dampfs in merklicher Weise erhöhen, zumal da man genöthigt ist, mit ziemlich grossen Mengen zu operiren, um die Luft aus den Ballons auszutreiben.

Bei der Analyse durch Salpetersäure wurden solche Mengen Schwefels, schwefelsauren Baryts und Chlorsilbers erhalten, welche einem Verhältnisse von 47,5 Schwefel und 52,5 Chlor für 100 Theile der Verbindung entsprechen.

Der Einfachchlorschwefel besteht demnach aus

1 At. Schwefel	201,16	=	47,6
1 „ Chlor	221,32	=	52,4
	422,48		100,0

oder aus

Digitized by Google

1 Vol. Schwefeldampf .	2,218
1 „ Chlor . . .	2,440
1 Vol. Einfachchlorschwefel	4,658.

Wasser und Weingeist zersetzen diese Verbindung, wie bereits seit längerer Zeit bekannt ist, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Ablagerung von Schwefel. Aether löst sie Anfangs auf, und zerlegt sie nach und nach unter geringer Entwickelung von Wärme. Sie verbindet sich mit trockenem Ammoniakgas und erzeugt ein purpurfarbenes Pulver, welches eine nähere Untersuchung verdiente *).

Doppeltchlorschwefel (*Chlorure*). Es ist diess die Verbindung, welche *Davy*, *A. Berthollet* und ich selbst vor langer Zeit untersucht und analysirt haben. Sie entsteht beim Hinüberleiten von überschüssigem Chlorgas über Schwefelblumen. Das Durchströmen des Chlors muss mehrere Tage hindurch unterhalten werden, wenn man mit

*) *H. Rose* erwähnt in seiner unlängst publicirten wichtigen Abhandlung (*Poggendorff's* Ann. XXIV. S. 109 u. ff. und 295 u. ff.) „*über die Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases und über die Verbindungen desselben mit anderen Körpern*" diese Verbindung. Nach seiner Analyse ist sie zusammengesetzt aus 79,19 Chlorschwefel und 20,81 Ammoniak, und entspricht also der Formel $ClS + NH^3$. Derselbe Chemiker hat auch das Verhalten des selbst entzündlichen Phosphorwasserstoffgases gegen den in Rede stehenden Chlorschwefel untersucht, und gefunden, dass sich beide unter starker Entwickelung von Chlorwasserstoffgas zersetzen, und eine sehr zähe Flüssigkeit von gelblicher Farbe erzeugen, welche dicker als Zuckersyrup ist.

Die Analyse ergab für die Zusammensetzung:

60,93	Schwefel
28,30	Chlor
10,77	Phosphor
100,00	

d. h. 5 At. Schwefel 2 At. Chlor und 1 At. Phosphor oder $2\ ClS + PS^3$.

Sie wird vom Wasser nach und nach unter Schwefelwasserstoffgasentwickelung und Absatz von Schwefel zersetzt. *D.*

Digitized by Google

100 Grm. Schwefel operirt. So lange noch überschüssiger Schwefel vorhanden ist, besitzt die Flüssigkeit eine gelbe Farbe, welche nach und nach roth und endlich dunkel rothbraun wird. Durch Rectification aus dem Wasserbade bei einer Temperatur zwischen 60 und 70° wird die Verbindung fast rein erhalten. Doch hält sie immer noch ein wenig Einfachchlorschwefel zurück, welcher auf ihre Zusammensetzung zwar kaum, aber doch auf ihre physische Eigenschaften merklich influirt. Durch wiederholte Rectification aus dem Wasserbade bei niederer Temperatur und unter einer Atmosphäre von Chlorgas gelangt man endlich dahin, sie ganz rein zu erhalten.

Der Doppeltchlorschwefel besitzt eine dunkel granatrothe Farbe und grosse Flüssigkeit. Seine Tension ist gross. Er siedet bei 64°. Sein spec. Gew. ist = 1,620. Die Dichtigkeit seines Dampfes variirte in verschiedenen Versuchen zwischen 3,70 und 3,67. Da er stets einige Spuren von Einfachchlorschwefel enthält, welche sich in dem Ballon anhäufend die Dichtigkeit des Doppeltchlorschwefeldampfes zu vermehren streben, so habe ich diesen mit Anwendung kleiner Mengen von der Verbindung und Zurücklassung eines ziemlich starken Antheils Luft in dem Ballon, welche nachher in Rechnung gebracht wird, untersucht.

0,699 von diesem Chlorschwefel lieferten bei der Analyse durch Salpetersäure 0,004 Schwefel und 1,595 schwefelsauren Baryt, also im Ganzen 31,9 p. C. Schwefel, wie meine frühere Analyse ergeben hatte.

Er ist demnach gebildet aus

1 At. Schwefel	201,16	=	31,2
2 At. Chlor .	442,64	=	68,8
	643,80		100,0

oder aus

½ Vol. Schwefeldampf . .	1,109
1 Vol. Chlor	2,440
1 Vol. Doppeltchlorschwefelt .	3,549

Dass dieses Chlorid eine selbstständige Verbindung und keine blose Auflösung von Chlor in Einfachchlorschwe-

Digitized by Google

fel ist, lässt sich beweisen. Seine constante Zusammensetzung, sein unveränderlicher Siedpunct und die Fortdauer aller seiner physischen Eigenschaften nach mehreren Destillationen sind schon an sich eben so viele positive Beweise. Noch ein anderer Beweis aber, welcher sich mir mehrere Male bewährt hat, besteht darin, dass er durchaus ohne Wirkung auf die Farbe der schwefelsauren Indiglösung ist, welche nicht ermangeln würde, davon entfärbt zu werden, wenn das Chlorid freies Chlor enthielte. Man kann zu mit Indiglösung schwach gefärbtem Wasser so viel von dem Chlorschwefel zusetzen als man will, ohne dass die Farbe verschwindet. Sie erscheint grünlich durch den abgeschiedenen Schwefel, bleibt aber sonst unverändert.

Der Doppeltchlorschwefel wird ebenso wie der vorgenannte Einfachchlorschwefel von Wasser und Weingeist zersetzt. Aether löst ihn auf, erhitzt sich stark, geräth in lebhaftes Kochen und setzt endlich Schwefel ab.

Trockenes Ammoniak wirkt lebhaft darauf ein; es entsteht ebenfalls ein pulveriger, purpurrother Körper, gleichzeitig wird aber auch viel salzsaures Ammoniak gebildet. Diese Gegenwirkung erfordert übrigens eine nähere Untersuchung, alles, was ich darüber sagen kann, ist, dass die beiden Schwefelchloride, und besonders das gelbe, sich wirklich mit dem Ammoniak verbinde, eben so wie viele andere Chloride.

Herr *H. Rose*, welcher unlängst eine sehr genaue Analyse des Einfachchlorschwefels publicirt hat (*Poggendorff's* Ann. XXI. S. 431), schreibt die Verschiedenheiten in den Resultaten seiner Analyse und den meiner frühern Analyse des rothen Chlorschwefels der von mir befolgten Analysirmethode bei. Er versichert, dass Chlor und Schwefel sich nur in einem einzigen Verhältnisse verbinden. Ich meiner Seits glaube Grund zu haben, zu sagen, dass 1) zwei Schwefelchloride existiren, und 2) meine frühere Analysirmethode nicht mangelhaft war, indem eine neue, mit Anwendung des von *Rose* beschriebenen Verfahrens ausgeführte, Analyse mir dieselben Resultate geliefert hat.

Digitized by Google

Kohlenstoffverbindungen.

Zusammenstellung einiger neuerer Erfahrungen über mehrere theils neue, theils bereits bekannte Kohlenstoffverbindungen,

von

A d. D u f l o s.

1. *Naphthalin- und Schwefelnaphthalinsäure.*

Ueber die Gewinnungsart und Zusammensetzung dieses Körpers hat Herr *Laurent*, Repetitor an der Centralschule zu Paris, einige Beobachtungen bekannt gemacht *), deren wesentlicher Inhalt folgender ist:

Theer, der Destillation unterworfen, liefert nahe die Hälfte seines Gewichtes von einem flüssigen, etwas braun gefärbten Oele, woraus sich beim Erkalten bis zu — 10° ein körniger, weisser Niederschlag in reichlicher Menge absetzt. Dieser Absatz ist Naphthalin, dem etwas von einer braunen Substanz beigemischt ist. Es wird durch Coliren durch ein feines Tuch, Schütteln mit kaltem Alkohol, welcher die ölige braune Substanz auflöst, nachheriges Auflösen in siedendem Alkohol, Krystallisiren und Sublimiren gereinigt.

Viel bedeutender ist die Ausbeute an Naphthalin, wenn man durch das Theeröl, welches sich in einer tubulirten Retorte mit bis auf 0° erkaltetem Recipienten befindet, einen Strom Chlorgas hindurch leitet. Die Flüssigkeit in der Retorte erhitzt sich stark, wird immer dunkeler von Farbe und endlich schwarz wie Theer. Es entweichen

*) *Ann. de Chim. et de Phys.* XLIX. S. 214 ff.

Digitized by Google

salzsaure Dämpfe von höchst unangenehmem Geruche, welche sich in der Vorlage gleichzeitig mit einem weinrothen Fluidum zum Theile condensiren. Der Inhalt der Retorte wurde durch Waschen mit Wasser von der anhangenden Salzsäure befreit, dann der Destillation unterworfen, und das Product fractionirt.

Die zuerst übergegangene Flüssigkeit war klar, sehr flüssig, verbreitete an der Luft saure Dämpfe ohne eine sonstige Veränderung zu erleiden. Die zweite Flüssigkeit war gelblich von Farbe, fett und dem Theeröl ähnlich. Beide Producte liefern durch Erkalten bis zu — 10° eine sehr grosse Menge Naphthalin, welches aus ersterm in breiten Blättern herauskrystallisirt, aus dem letztern aber sich in grossen Körnern abscheidet.

Herr *Laurent* ist der Meinung, dass sich bei diesem Processe die Wirkung des Chlors darauf beschränkt, das Oel zu zerstören, welches das Naphthalin in Auflösung hält und die Abscheidung desselben hindert. Eine gleiche Wirkung übt die Hitze aus, nur wird hierbei ein grosser Theil des Naphthalins gleichzeitig mit zerstört, daher der grosse Unterschied in der Ausbeute. Die Beobachtung des Verfassers, dass frischer Theer bei der einfachen Destillation wenig oder gar kein Naphthalin liefert, führt ihn zu der Meinung, dass die Luft ebenfalls in ähnlicher Weise wirke.

Bei der Analyse, welche Herr *Laurent* im Laboratorium des Herrn *Dumas* unternahm, erhielt derselbe Resultate, welche mit den früheren von *Faraday*, aber nicht mit den späteren von *Oppermann* (N. Jahrb. IV. 229) übereinstimmen, nämlich für 100 Theile:

93,90	Kohlenstoff	=	3 At.
6,10	Wasserstoff	=	4 At.
100,00.			

Durch Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Naphthalin wird bekanntlich eine eigenthümliche Säure, die Schwefelnaphthalinsäure, erzeugt. *Faraday*, welcher den schwefelnaphthalinsauren Baryt analysirte, fand, dass sich derselbe wie eine wasserleere Verbindung von schwefelsaurem Naphthalin mit schwefelsaurem Baryt, worin Baryt

Digitized by Google

und Naphthalin mit gleichviel Schwefelsäure verbunden sind, verhalte, und es ging hieraus der Beweis hervor, dass die Schwefelnaphthalinsäure eine Verbindung von Naphthalin mit wasserfreier Schwefelsäure sey. Da es nun für die theoretische Ansicht von der Zusammensetzung der der Schwefelnaphthalinsäure so höchst analogen Schwefelweinsäure höchst wichtig war, die Richtigkeit einer solchen Zusammensetzung ausser allen Zweifel zu setzen, so haben die Herren *Liebig* und *Wöhler* eine neue Analyse des schwefelnaphthalinsauren Baryts unternommen und *Faraday's* Angabe vollkommen bestätigt gefunden *). Die directen Resultate der mehrmals ausgeführten Analyse waren nämlich für 100 Theile des Salzes: 26,58 Baryt, 27,84 Schwefelsäure, 43,4 Kohlenstoff, 2,86 Wasserstoff, woraus für das untersuchte Salz die Formel

$$\dot{Ba} + (H^2\ C^3 + 2\ \ddot{S})$$

hervorgeht, worin $H^2\ C^3$ die durch *Oppermann* bestimmte Zusammensetzung des Naphthalins bezeichnet.

Die Zusammensetzung des schwefelweinsauren Baryts, welchen dieselben Chemiker aus 54,986 schwefelsauren Baryt, 19,720 Schwefelsäure, 12,370 Kohlenstoff, 3,060 Wasserstoff und 9,864 Sauerstoff zusammengesetzt fanden **), würde nun dem vorhergehenden gemäss der Formel

$$\dot{Ba} + (H^8\ C^4 + 2\ \ddot{S}) + 2\ \dot{H}$$

entsprechen.

II. *Paraffin.*

Dieser, von *Reichenbach* ***) entdeckte, merkwürdige Körper ist kürzlich von *J. Gay-Lussac* in dem Laboratorium des Herrn Prof. *Liebig* analysirt worden ****). Als Mittel aus zwei gut gelungenen Analysen erhielt dieser Chemiker für 100 Theile Paraffin:

*) *Poggendorff's* Ann. XXIV. S. 169.
**) *Ann. der Pharmacie* I. S. 40.
***) Vgl. dies. Jahrb. LIX. S. 486.
****) *Poggendorff's* Ann. XXIV. S. 181.

Digitized by Google

Kohlenstoff	85,22	oder 1 At.	76,437
Wasserstoff	14,98	„ 2 At.	12,480
	100,20		88,917

woraus hervorgeht, dass es genau wie das ölbildende Gas zusammengesetzt ist. Gegen *Reichenbach's* Angabe bemerkt Herr *J. Gay-Lussac* dass das Paraffin durch concentrirte heisse Schwefelsäure, ebenso auch durch wasserfreie Schwefelsäure, unter Schwärzung und Entwickelung von schwefeliger Säure langsam zersetzt werde. Auch äussert derselbe, dass es sehr wahrscheinlich seyn dürfte, dass die feste, weisse, krystallinische Substanz, welche *Sérullas* durch Behandlung des schwefelsäurehaltigen Weinöls mit Kali erhielt, und welche dieselben Bestandtheile in derselben Proportion enthalten soll, vom Paraffin nicht verschieden sey.

III. *Terpentinöl-Kampher* *).

Herr Dr. *Oppermann* hat neuerdings diese zuerst von *Kindt* dargestellte Substanz analytisch untersucht und sie für eine Verbindung von 1 Doppelatom Chlorwasserstoff mit 12 Atomen eines aus C^2 H^3 bestehenden Kohlenwasserstoffs erkannt. Ihre Zusammensetzung entspricht demnach der Formel

$$\ddot{C}l\ \dot{H} + 12\ C^2\ H^3$$

und sie enthält in 100 Theilen:

Kohlenstoff	72,8072	oder Kohlenstoff	72,8072
Wasserstoff	8,9802	Wasserstoff	9,4794
Salzsäure	18,2126	Chlor	17,7134
	100,0000		100,0000

Durch wiederholte Destillation des Kamphers über Aetzkalk gelang es Herrn Dr. *Oppermann*, die Kohlenstoffverbindung in Form eines bei + 10 bis + 12° erstarrenden Oeles zu isoliren. Die Analyse ergab als deren Zusammensetzung

Kohlenstoff	88,48
Wasserstoff	11,52
	100,00.

*) *Ann. de Ch. et de Ph.* XXXXVII. S. 225 und *Geiger's* Magazin. Mai 1831. (XXXIV. S. 154.)

Digitized by Google

Es findet sich also im Terpentinölkampher der Sauerstoff des natürlichen Kamphers durch ein doppeltes Volum Chlorwasserstoff ersetzt (vgl. *N. Jahrb.* IV. S. 230).

IV. *Essiggeist.*

Die Versuche von *Mateucci* über diesen Körper, wovon im B. III. S. 236 des N. Jahrbuchs ein Auszug mitgetheilt wurde, sind von *Liebig* wiederholt worden. Die Resultate sind sehr abweichend ausgefallen *).

Der Essiggeist, welchen Herr Prof. *Liebig* anwandte, war durch wiederholte Rectification des aus wasserleerem Bleizucker erhaltenen Destillates mit Wasser, Behandeln desselben mit geschmolzenem Chlorcalcium und endliche Rectification aus dem Wasserbad über eine neue Quantität desselben Salzes dargestellt und gereinigt worden.

Der Siedepunct dieses reinen Essiggeistes ist 55,6° C., sein spec. Gew. bei 18° C. ist = 0,7921.

Sein Geruch ist eigenthümlich durchdringend, weder dem des Aethers, noch dem des Alkohols, wohl aber entfernt dem der Essignaphtha ähnlich. In Wasser, Aether und Alkohol ist er in allen Verhältnissen löslich; er entzündet sich leicht und brennt mit einer stark leuchtenden Flamme; dabei wird keine Essigsäure erzeugt.

An der Luft wird er weder trübe noch sauer; in einem mit Luft halb gefüllten Gefässe hatte er selbst nach mehreren Monaten keine Veränderung erlitten.

Durch Alkalien, sowohl trockene als in Wasser gelöste, wird er weder in der Hitze noch in der Kälte im geringsten verändert; er schwimmt auf concentrirter Kalilauge, ohne sich damit zu vermischen. Man kann sich daher der Alkalien bedienen um den rohen Essiggeist von Säure zu reinigen.

Die meisten Salze, die im Alkohol auflöslich sind, werden vom Essiggeist, gleichwie vom Aether, nicht aufgenommen, so löst er z. B. keine Spur Chlorcalcium auf.

Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt er sich unter

*) *Ann. der Pharmacie* I. 2. S. 225.

Digitized by Google

Wärmeentwickelung, liefert aber durch Destillation keinen Aether; wenn man das Gemenge mit Wasser vermischt und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, so bleibt in der Flüssigkeit ein auflösliches Barytsalz zurück.

Drei Analysen ergaben für die Zusammensetzung des Essiggeists im Mittel folgende Zahlen:

				in 100 Theilen.
Kohlenstoff	62,150	= 3	Atome	62,52
Wasserstoff	10,453	= 6	„	10,27
Sauerstoff	27,365	= 1	„	27,21
	99,968			100,00 *)

Erhitzt man den Essiggeist mit einer Auflösung von chlorigsaurem Kalk, so entsteht in der Flüssigkeit, bei schwachem Erwärmen, ein starker Niederschlag von kohlensaurem Kalk, und es geht bei der Destillation ein ölartiger Körper über, welcher mit dem weiter unten zu erwähnenden flüssigen Chlorkohlenstoff identisch ist.

Leitet man durch Essiggeist trockenes Chlorgas, so wird dieses unter Erwärmung in Menge verschluckt; es entwickelt sich dabei durchaus nichts anders als salzsaures Gas. Das Ansehen der Flüssigkeit verändert sich nicht, nur wenn der Essiggeist wasserhaltig war, sieht man das neue dabei entstehende ölige Product sich abscheiden.

Sobald die Absorption des Chlors sich verminderte, wurde die Flüssigkeit erwärmt und beständig dem Siedepuncte nahe erhalten, während fortwährend Chlor hindurch geleitet wurde.

Die zurückbleibende schwere ölartige Flüssigkeit ist im Wasser nicht auflöslich und wird davon nicht verändert;

*) *Dumas* hat so eben auch eine analytische Untersuchung des Essiggeistes publicirt (*Ann. de Ch. et de Ph.* XXXXIX. S. 208), welche sehr nahe dieselben analytischen Resultate geliefert hat. Der Essiggeist war aus essigsaurem Kalke bereitet und durch wiederholte Rectification über Chlorcalcium aus dem Wasserbade gereinigt. Sein Siedepunct trat unter einem Drucke von 0,76 bei 56° ein. Zwei Versuche ergaben für das specifische Gewicht seines Dampfes 2,006 und 1,9989. Die mit *Liebig's* Apparat angestellte Analyse ergab für 100 Theile: 62,44 Kohlenstoff, 10,20 Wasserstoff und 27,36 Sauerstoff.

Digitized by Google

es nimmt nur eine geringe Menge Salzsäure hinweg, die dem Körper noch anhängt. Sie besitzt anfänglich einen gemischten, dem festen Chlorkohlenstoff und dem Oele des ölbildenden Gases ähnlichen, schwachen Geruch, welcher aber in einigen Augenblicken so durchdringend wird, dass man beinahe die Besinnung verliert; die Augen werden dabei zu heftigen Thränen gereizt.

Sein spec. Gew. ist 1,331.

Durch Vitriolöl und Aetzkali wird dieser Körper in der Kälte nicht zersetzt; in der Wärme scheinen hingegen durch diese Substanzen eigenthümliche Producte zu entstehen.

Eine vorläufige Analyse erwies in 100 Theilen dieser Verbindung

Chlor	52,6
Kohlenstoff	28,0
Wasserstoff	2,8
Sauerstoff	16,6
	100,00.

V. *Oel des ölbildenden Gases.*

Ueber diesen Körper, welcher bekanntlich durch Verdichtung von gleichen Raumtheilen Oelgas und Chlor, unter gleichzeitiger Entstehung von Salzsäure, gebildet wird, hat *Liebig* mehrere neue Beobachtungen mitgetheilt, welche wohl geeignet sind, die bisherigen Ansichten über seine Zusammensetzung ganz umzuändern *).

Er fand dass das Oel in dem Zustande, wie man es gewöhnlich erhält, nicht rein ist, sondern zwei Verbindungen enthält, wovon die eine durch heisses Wasser, durch Kali und Schwefelsäure zersetzt wird, während die andere von diesen Substanzen durchaus keine Veränderung erleidet. Um diesen letztern Körper rein zu erhalten, behandelte Herr Prof. *Liebig* den öligen Körper, welcher bei der Destillation des unreinen Oels übergegangen war, mit concentrirter Kalilauge und alsdann mit Wasser so lange, bis

*) *Ann. der Pharmacie* 1832. I. 2. S. 213.

Digitized by Google

er vollkommen klar und durchsichtig wurde, trennte ihn hierauf vermittelst eines Hebers von dem darüber schwimmenden Wasser, vermengte ihn mit dem 6 bis 8fachen Vol. concentrirter Schwefelsäure und erwärmte das Ganze. Bei der Destillation bemerkte man eine geringe Entwickelung von Salzsäure und das Vitriolöl bräunte sich. Das Oel wurde desshalb aufs Neue mit Wasser gewaschen und, um es vollkommen wasserfrei zu erhalten, mit Vitriolöl vermischt und darüber abgezogen. Bei dieser zweiten Destillation blieb das Oel und die Schwefelsäure wasserhell, und man bemerkte keine Spur von Salzsäure. In diesem reinen Zustande besitzt das Oel ein specifisches Gewicht von 1,247 bei 18° C.; sein Siedepunct ist 82,4° C.

Es lässt sich leicht entzünden und brennt mit gelblich weisser Flamme, deren unterer Saum stets grün gefärbt ist.

Es erleidet weder durch Destillation mit Wasser, noch durch Aussetzen mit Wasser an das Sonnenlicht irgend eine Veränderung, während das unreine Oel unter diesen Umständen Salzsäure und Essigäther liefert.

Durch Kalium wird es unter Gasentwickelung, zuweilen auch mit Explosion zersetzt; doch ist die Zersetzung niemals vollständig, wenn man auch einen grossen Ueberschuss von Kalium anwendet.

Durch Einleiten von Chlorgas im Sonnenlicht, und noch leichter, wenn man das Oel mit Chlor sättigt und es dabei beständig seinem Siedepuncte nahe hält, wird es gänzlich (*Ann. de Chim. et de Phys.* XLIX. S. 204) in Salzsäure und festen Chlorkohlenstoff verwandelt.

Was nun die Zusammensetzung dieses Oels anlangt, so wurden als Mittel von mehreren Analysen für 100 Theile desselben folgende Zahlen erhalten:

8,70	Wasserstoff
23,3335	Kohlenstoff
72,9665	Chlor
100,0000.	

Diese Resultate stimmen nicht mit der bisherigen Ansicht überein, dass die fragliche Verbindung aus gleichen Atomen Chlor und Kohlenwasserstoff zusammengesetzt sey;

Digitized by Google

denn in einem solchen Falle hätten 100 Theile derselben 4,02 Wasserstoff liefern müssen. Ausserdem steht auch die von Herrn Prof. *Liebig* bewiesene zusammengesetzte Beschaffenheit des ungereinigten Oels und die, die Entstehung desselben begleitende, Erzeugung von Salzsäure mit jener Ansicht in Widerspruch. Herr Prof. *Liebig* ist geneigt, das gereinigte Oel, in Betracht des besonderen Verhaltens des Kaliums zu demselben, als eine Verbindung von 1 Atom des weiter unten noch zu erwähnenden flüssigen Chlorkohlenstoffs mit einer andern zu betrachten, die aus 3 Atomen Salzsäure und 6 Atomen ölbildendem Gase besteht; das Verhältniss der Elemente würde darnach der Formel

$$Cl^5\ C^2 + 3\ ClH + 6\ CH^2$$

entsprechen.

Dumas hat ebenfalls unlängst eine Arbeit über das Oel des ölbildenden Gases publicirt (*Ann. de Ch. et de Phys.* XXXXVIII. S. 185). Aus den Ergebnissen seiner Untersuchung zieht er den Schluss, dass es eine Verbindung aus gleichen Volumtheilen Chlor und Oelgas sey, in 100 Th. also 24,6 Kohlenstoff 4,1 Wasserstoff und 71,3 Chlor enthalte. Die entscheidenden Versuche, worauf *Dumas* diese Annahme gründet, waren mit Kalium angestellt; *Liebig* hat aber gezeigt, dass man auf diesem Wege zu keinem richtigen Resultate gelangen kann.

VI. *Schwerer Salzäther.*

Mit diesem Namen hat man bekanntlich den öligen Körper bezeichnet, welcher sich abscheidet, wenn Alkohol kalt mit Chlor gesättigt und die Flüssigkeit dann mit Wasser vermischt wird. Unlängst hatte *Morin* *) zu zeigen gesucht, dass dieser Körper mit dem Oele des ölbildenden Gases identisch sey, durch neuere Versuche **) hat aber Herr Prof. *Liebig* bewiesen, dass dem nicht so ist, und dass beide Verbindungen in ihren Eigenschaften gar sehr von einander abweichen.

---

*) Vgl. Jahrb. LX. S.

**) a. a. O. S. 221.

Digitized by Google

Der schwere Salzäther siedet bei 112° C.; sein specifisches Gewicht ist bei 18° C. = 1,227.

Sein Geschmack ist brennend, durchdringend, kampherartig.

Mit Schwefelsäure kalt gemischt, entwickelt er eine Menge salzsaurer Dämpfe, beim Erwärmen damit wird er schwarz und die Schwefelsäure von ausgeschiedener Kohle gallertartig.

Vermischt man ihn mit einer Auflösung von Kali in Alkohol und setzt alsdann Wasser zu, so erhält man flüssigen Chlorkohlenstoff, der sich in öligen Tropfen abscheidet.

Uebergiesst man in einer Retorte Kalihydrat mit diesem schweren Salzäther, so erhitzt sich letzterer sehr stark, kommt in heftiges Sieden, und man erhält einen neuen öligen Körper, dessen Eigenschaften von denen des schweren Salzäthers sehr verschieden sind; ohne weiter gereinigt zu seyn, siedet dieses letztere Product bei 104° und besitzt ein specifisches Gewicht = 1,074 bei 18° C.

Man erhält übrigens, nach Herrn Prof. *Liebig*, den schweren Salzäther in grösster Menge, wenn man den mit Chlor kalt gesättigten Alkohol mit seinem gleichen Volum Wasser vermischt und, ohne den niederfallenden öligen Körper abzusondern, geradezu über Braunstein rectificirt, die Retorte mit dem Gemeng aber vorher, bis die erste Reaction vorüber ist, in kaltes Wasser setzt.

Bei der Rectification geht zuerst eine Flüssigkeit über, welche reich an Essigäther ist, dann folgt reiner, säurefreier schwerer Salzäther, der vom Wasser keine weitere Veränderung erleidet. Sobald aller schwerer Salzäther übergegangen ist, überzieht sich der Hals der Retorte und die ganze innere Fläche der Vorlage mit feinen durchsichtigen Nadeln, die in allen ihrem Eigenschaften mit dem festen Chlorkohlenstoff übereinstimmen.

VII. *Chloral* *).

Mit diesem Namen, welcher dem Wort Aethal ana-

*) *Ann. der Pharmacie* 1832. I. S. 191.

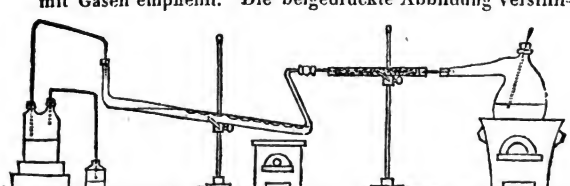
Digitized by Google

log gebildet ist, hat Herr Prof. *Liebig* eine neue von ihm entdeckte Verbindung belegt, welche erhalten wird, wenn absoluter Alkohol durch trockenes Chlor vollständig zerlegt wird.

Wenn nämlich Alkohol so weit mit Chlor gesättigt ist, dass er sich färbt, so ist die Zersetzung desselben noch lange nicht beendigt, denn wenn man diese gelb oder grün gefärbte Flüssigkeit gelind erwärmt, so entfärbt sie sich sogleich und kommt zuweilen in heftiges Sieden; dieses dauert einige Augenblicke; es entwickelt sich viel salzsaures Gas und eine beträchtliche Menge von leichtem Salzäther, der sich durch Eis verdichten lässt. Kohlensäure, Essigsäure oder Essignaphtha werden dabei nicht gebildet. Wenn man nun so lang erhitzt hat, bis sich keine gasförmige Salzsäure mehr entwickelt: so nimmt die Flüssigkeit von Neuem wieder eine grosse Menge Chlor auf, und es bildet sich eine entsprechende Menge Salzsäure; diess geht so lange fort, bis sie wieder mit Salzsäure gesättigt ist, alsdann hört die Absorption des Chlors wieder auf, und es tritt wieder gelbe oder grüne Färbung ein; erhitzt man nun die Flüssigkeit aufs Neue, so wiederholen sich die nämlichen Erscheinungen, und diess geht so lange fort, bis aller Alkohol in eine syrupsdicke Flüssigkeit verwandelt ist, und die Bildung von Salzsäure aufhört *).

*) Um nur irgend ein Mass anzugeben, wieviel Zeit dazu gehört, 8 Unzen Alkohol etwa in dieser Weise zu zersetzen, bemerkt Herr Prof. *Liebig*, dass die vollkommene Beendigung des Versuchs in den kurzen Novembertagen 11 bis 13 Tage dauerte, und dass während dieser Zeit die Retorte, welche etwa 8 Pfund Chlormischung fasste, 8 bis 10 Mal gewechselt wurde.

Weil auch die gewöhnlichen Woulfe'schen Flaschen sich zur Ausführung einer solchen Operation nicht wohl eigneten, so bediente sich Herr Prof. *Liebig* hierzu eines besondern Apparates, den er überhaupt zur Sättigung von Flüssigkeiten mit Gasen empfiehlt. Die beigedruckte Abbildung versinn-



Digitized by Google

Die so eben erwähnte syrupsdicke Flüssigkeit erstarrt nach einigen Tagen zu einer sehr weissen, weichen Krystallmasse, welche eine Verbindung jenes Chlorals mit Wasser, gemengt mit geringen Quantitäten unzersetzten Alkohols und anhangender Salzsäure, ist.

Um das Chloral vollkommen rein zu erhalten, erhitzt man die Krystallmasse zum völligen Schmelzen, mengt sie mit dem 6 bis 8fachen Volum concentrirter Schwefelsäure und schüttelt das Ganze heftig zusammen. Das Chloral setzt sich über der Schwefelsäure in Gestalt eines farblosen und durchsichtigen Liquidums ab, diese Abscheidung wird durch gelindes Erwärmen der Säure sehr erleichtert.

Man nimmt nun mit einer völlig trockenen Pipette das Chloral ab, wiederholt die Behandlung mit dem 3 bis 4fachen Volum Schwefelsäure, und rectificirt es alsdann über etwas Kalk, den man erst mit Wasser zu Hydrat gelöscht und wieder heftig geglüht hat. In diesem Zustande hat man das Chloral ziemlich rein; absolut rein ist es aber noch nicht; es enthält immer noch Spuren von Wasser und Alkohol, die man nur durch fortgesetzte Behandlung mit Schwefelsäure entfernen kann.

Das so gereinigte Chloral ist eine wasserhelle Flüssig-

---

licht diesen Apparat, ohne dass ausführlichere Beschreibung von Nöthen seyn wird. Die weite Röhre hat etwa 1¼ Zoll im Durchmesser und fasst, ganz gefüllt, 1¼ Pfund Wasser. Sie wird im vorliegenden Falle mit absolutem Weingeiste zur Hälfte gefüllt, und zwar vermittelst der gerade aufstehenden Röhre, die so weit seyn muss, dass man einen Korkstöpsel bequem darin befestigen kann.

Man leitet in den Alkohol trockenes Chlorgas, indem man zugleich durch äussere Abkühlung eine zu starke Erwärmung desselben vermeidet; wenn man bemerkt, dass sich die Absorption des Chlors vermindert, oder dass sich der Alkohol gelb färbt, stellt man unter die geneigte weite Röhre einen kleinen Ofen mit glühenden Kohlen, und fährt nun mit dem Hineinleiten des Chlors so lange fort, als man an dem entgegengesetzten Ende des Apparates noch Salzsäure entweichen sieht.

Digitized by Google

keit, die sich fettig anfühlt, und auf Papier gebracht, Fettflecke macht, die aber sehr bald verschwinden.

Das specifische Gewicht desselben ist bei 18° C. 1,502. Es siedet bei 94° und lässt sich ohne Veränderung destilliren. Sein Geruch ist durchdringend, die Augen zu Thränen reitzend, eigenthümlich; Geschmack besitzt es keinen, oder einen schwach fettigen.

Es löst sich im Wasser leicht, in grosser Menge, und ohne Rückstand auf; lässt man einige Tropfen in Wasser fallen, so sinken sie sogleich, in Gestalt einer öligen Flüssigkeit, zu Boden; erwärmt man das Wasser, so lösen sich diese Tropfen alsobald auf. Die Auflösung besitzt keinen hervorstechenden Geschmack, aber der eigenthümliche Geruch tritt sogleich hervor, wenn man die Auflösung erhitzt. Die Flüssigkeit reagirt nicht sauer, wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht getrübt, und erleidet beim Kochen mit Quecksilberoxyd nicht die geringste Veränderung.

Von ganz anderer Art, als die vorhergehenden, sind die Erscheinungen, wenn man umgekehrt zu Chloral sehr wenig Wasser schüttet. Das Chloral verbindet sich sogleich damit, indem es sich stark erhitzt; einige Augenblicke darauf erstarrt aber die Mischung zu einer durchsichtigen, weissen Krystallmasse, welche dieselbe Verbindung ist, die man unmittelbar aus dem Alkohol erhält, wenn man ihn mit Chlor sättigt.

Bringt man einige Tropfen Chloral in ein Glasgefäss, welches vollkommen trockene atmosphärische Luft enthält, so wird keine Veränderung daran bemerkbar; war aber die Luft, wie gewöhnlich, wasserhaltig, so sieht man die ganze Fläche des Gefässes nach einigen Augenblicken mit unzähligen der schönsten sternförmigen Krystallisationen bedeckt, die sich nach allen Seiten hin durchkreuzen. Giesst man Wasser zu diesen Krystallen, so verwandeln sie sich augenblicklich in ölartige Tropfen, die sich beim Erwärmen vollkommen auflösen. Diese Auflösung enthält ganz unverändertes Chloral.

Hat man Chloral mit so viel Wasser vermischt, dass es zu der erwähnten krystallinischen Masse erstarrt ist, und

Digitized by Google

man lässt diese Masse eine Zeit lang stehen, und setzt dann nochmals Wasser hinzu, so verwandelt sie sich bald, zuweilen aber auch erst binnen einigen Tagen, in einen weissen flockigen Körper, der in Wasser ganz unauflöslich ist.

Das Chloral verbindet sich mit Iod, Brom, Phosphor und Schwefel; es löst diese Stoffe, besonders in der Wärme, leicht auf, das Iod mit prächtiger Purpurfarbe.

Wasserfreie Metalloxyde haben auf das Chloral keine bemerkbare Wirkung; man kann es über Kupferoxyd, Braunstein, Quecksilberoxyd, wasserfreien Kalk, Baryt und Strontian ohne Veränderung abdestilliren; bei diesen drei letzteren aber findet nur dann keine Einwirkung Statt, wenn sie wasserfrei sind, und wenn sie, indem man Chloral darüber abzieht, von diesem Fluidum ganz bedeckt werden. In dem Dampfe des Chlorals trocken, selbst nur bis zur Temperatur des kochenden Wassers, erhitzt, bringen sie hingegen sogleich eine Zersetzung hervor. Es ereignete sich zuweilen, dass bei Rectificationen von Chloral über Kalk oder Baryt, in dem Augenblicke, wo der Rückstand anfing trocken zu werden, die ganze Masse sich dermassen erhitzte, dass das Gefäss bei Tage rothglühend wurde und in diesem Zustande ziemlich lange Zeit blieb.

Leitet man Dämpfe von Chloral über erhitzten wasserfreien Kalk oder Baryt, über glühendes Eisen oder Kupfer, so werden Chlormetalle erzeugt, Kohle abgesetzt und Kohlenoxydgas entbunden.

Anders als die wasserfreien alkalischen Oxyde verhalten sich die Hydrate oder wässerigen Lösungen derselben gegen das Chloral. Es wird davon mit grosser Leichtigkeit und unter Entwickelung von Wärme zersetzt. Man bemerkt bei dieser Zersetzung, dass sich auf der Oberfläche oder auf dem Boden der Flüssigkeit ein ölartiger Körper von süssem, durchdringenden, angenehmen Geruch abscheidet, dass ein Theil der Base in Chlormetall verwandelt und ein anderer durch eine organische Säure neutralisirt ist. Sonst findet dabei weder Farbenveränderung, noch Gasentbindung, noch Entstehung von Kohlensäure Statt.

Digitized by Google

Die entstandene ölartige Flüssigkeit ergab sich bei weiterer Prüfung als eine *neue Verbindung von Chlor und Kohlenstoff*, und die organische Säure als *Ameisensäure* zu erkennen.

Die Schwierigkeit das Chloral ganz von Wasser, Alkohol und anhangender Salzsäure zu befreien, verbunden mit der Unmöglichkeit, das Atomgewicht dieser Art von Körpern aufzufinden, setzte der Ausmittelung seiner Zusammensetzung grosse Hindernisse entgegen. Herr Prof. *Liebig* unternahm zu diesem Behufe nicht weniger als 6 Analysen. Als das Mittel aus sämmtlichen Resultaten ergaben sich folgende Zahlen:

Kohlenstoff	18,099	=	9 At.	687,933	=	18,87
Chlor . .	70,242	=	12 „	2655,900	=	70,09
Sauerstoff	11,659	=	4 „	400,000	=	11,54
	100,000					100,00

VII. *Flüssiger Chlorkohlenstoff* *).

Unter den verschiedenen Verbindungen des Chlors mit dem Kohlenstoffe, welche von *Faraday* theils entdeckt, theils analysirt worden sind, befindet sich auch eine flüssige; von dieser unterscheidet sich aber der neue von *Liebig* entdeckte flüssige Chlorkohlenstoff nicht nur durch mehrere abweichende physikalische Eigenschaften, auch eine verschiedene Zusammensetzung hat er. *Faraday's* flüssiger Chlorkohlenstoff entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel $C\ Cl^2$, der neue dagegen der Formel $C^2\ Cl^5$.

Herr Prof. *Liebig* erhielt denselben, wie bereits erwähnt wurde, 1) durch Behandlung des Chlorals mit wässerigen Alkalien, 2) durch Behandlung von Essiggeist mit chlorigsaurem Kalk, und endlich 3) durch Vermischung eines Gemenges von schwerem Salzäther und in Weingeist gelöstem Aetzkali mit vielem Wasser. Leicht und in grösster Menge erhielt ihn aber derselbe Chemiker durch Destillation von sehr wässerigem Weingeiste mit chlorigsaurem Kalk aus einer geräumigen Retorte. Auf 1 Pfund chlorigsaurem Kalk und 3 Pfund Wasser nimmt man 2 bis 3 Un-

*) *Ann. der Pharmacie* I. 2. S. 198.

Digitized by Google

zen Weingeist; man erhält ein dem Alkohol gleiches Gewicht Chlorkohlenstoff.

Um das Product zu reinigen, schüttelt man es einige Mal mit frischem Wasser, und setzt, nachdem man den grössten Theil des Wassers abgenommen hat, alsdann das 6 bis 8fache Volum Schwefelsäure zu und destillirt den Chlorkohlenstoff aus dem Wasserbad in einen ganz trockenen Apparat über.

Dem Geruch und der äussern Beschaffenheit nach, ähnelt dieser neue Chlorkohlenstoff sehr dem Oele des ölbildenden Gases, allein er besitzt ein grösseres spec. Gew. (1,480 bei 18° C.); auch ist sein Siedepunct bedeutend niederiger (60,80° C.).

Er lässt sich nicht entzünden, und wenn man einen damit befeuchteten Glasstab in die Weingeistflamme hält, bemerkt man eine trübe, dunkelgelbe, russige Flamme. Er kann ohne Veränderung zu erleiden über Kalium abdestillirt werden. In dem Dampfe desselben erhitzt, entzündet sich aber das Kalium mit einer Explosion; es bildet sich Chlorkalium, und Kohle wird abgesetzt. Durch ätzende Alkalien wird er nicht zerlegt oder verändert. Weingeist und Aether lösen ihn leicht auf, er wird aus diesen Auflösungen durch Wasser gefällt. Er löst Phosphor, Schwefel, Iod auf, ohne Zersetzung zu erleiden. Chlor verwandelt ihn unter dem Einflusse des Sonnenlichts in starren Chlorkohlenstoff, ohne Nebenbildung von Salzsäure.

Für die Zusammensetzung dieser Verbindung ergaben sich als Mittel aus 4 Analysen folgende Zahlen:

Kohlenstoff	11,664	=	2 At.	152,875	=	12,13
Chlor . .	88,180	=	5 „	1106,625	=	87,87
	99,844					100,00

Bei einem Versuche, welchen Herr Prof. *Liebig* in der Absicht anstellte, das Verhältniss zu erforschen, in welchem bei der Zersetzung des Chlorals durch wässerige Alkalien Chlorkohlenstoff, Chlormetall und ameisensaures Salz entstehen, verhielt sich das Chlor des Chlorbaryums zu dem Chlor des zersetzten Chlorals = 1 : 6 und die Menge des erzeugten Chlorbaryums zu dem gebildeten ameisensauren Baryt =

Digitized by Google

1 : 2,15. Demnach scheint der hierbei stattfindende Vorgang darauf zu beruhen, dass von 12 Chlor, 9 Kohlenstoff und 4 Sauerstoff sich 10 Chlor und 4 Kohlenstoff zu dem neuen Chlorkohlenstoffe verbinden, während die rückbleibenden 2 Chlor, 5 Kohlenstoff und 4 Sauerstoff unter Zersetzung des Baryts 1 At. Chlorbaryum und 5 At. Kohlenoxyd oder 2½ At. Ameisensäure liefern.

VIII. *Durch Wasser verändertes Chloral.*

Im Vorhergehenden wurde bereits erwähnt, dass sich das Chloral beim Vermischen mit Wasser unter Wärmeentwickelung zuerst in eine krystallinische Masse, und nach weiterm Zusatze von Wasser in einen weissen, flockigen, unlöslichen Körper verwandelt. Herr Prof. *Liebig* hat auch diesen Körper näher untersucht; die Hauptresultate der Untersuchung sind folgende (a. a. O. S. 209):

Direct erhält man diesen weissen Körper, wenn man den mit Chlor gesättigten Alkohol mit Schwefelsäure vermengt und einige Stunden an der Luft in einem offenen oder verschlossenen Gefässe stehen lässt. Das abgeschiedene Chloral erstarrt in diesem Falle gänzlich zu einer weissen, festen, porcellanartigen Masse, welche durch anhaltendes Waschen mit siedendem Wasser von überschüssigem Chloral und anhangender Schwefelsäure gereinigt wird. An der Luft trocknet sie zu einem blendend weissen Pulver aus, welches einen geringen, aber eigenthümlich ätherartigen Geruch besitzt.

In kaltem Wasser, siedendem Alkohol und Aether ist der also erhaltene weisse Körper unlöslich. Durch Salpetersäure wird er unter Aufbrausen zersetzt. Für sich, oder mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, destillirt, erhält man ein dem Chloral ähnliches Product, welches nach einiger Zeit wieder zu dem unauflöslichen Körper erstarrt.

In ätzenden Alkalien löst er sich leicht auf und wird davon vollkommen zersetzt. Unter die Producte, welche hier entstehen, gehören Ameisensäure und Chlorkohlenstoff;

Digitized by Google

allein ihre Bildung ist nach Verhältniss des Alkalis und seiner Concentration verschieden. Das Mittel aus den Resultaten von drei Analysen ergiebt für die Zusammensetzung dieses Körpers in 100 Theilen folgende Zahlen:

Kohlenstoff	17,686
Wasserstoff	1,166
Chlor . .	67,102
Sauerstoff .	14,046
	100,000

Von diesem Wasserstoffgehalte sind aber 0,916, als dem hygroskopischen Wasser des zur Analyse verwandten Kupferoxydes angehörend, in Abrechnung zu bringen, so dass also für 100 Theile der Substanz 0,75 Wasserstoff verbleiben. Die stöchiometrischen Formeln, welche nach Herrn Prof. *Liebig* aus diesen Resultaten hergeleitet werden könnten, sind

$$Cl^{12}\ C^{9}\ O^{4} + 2\ OH^{2} \text{ und } Cl^{4}\ C^{3}\ O^{2}\ H^{2}.$$

Nach der erstern, wo der weisse Körper 0,62 p. C. Wasserstoff enthalten würde, wäre er als ein Hydrat des Chlorals mit 2 Atomen Wasser zu betrachten. Nach der zweiten Formel mit 0,94 p. C. Wasserstoff, wäre die Bildung desselben mit einer gänzlichen Zersetzung des Chlorals verknüpft.

IX. *Chlor und Aether.*

Als Herr Prof. *Liebig* den Aether in derselben Weise, wie den Alkohol bei Darstellung des Chlorals, behandelte, (wobei indess der Aether, anfänglich mindestens, bis auf — 10° abgekühlt werden musste, widrigenfalls der Aether entzündet und in eine schwarze, theerartige Masse verwandelt wird) erhielt er ein ölartiges Product, welches, nachdem es rectificirt worden, einen eigenthümlichen, aromatischen, dem festen Chlorkohlenstoff ähnlichen Geruch besitzt. Durch Waschen mit Wasser nimmt sein Volum nicht ab, eben so auch nicht durch Behandlung mit concentrirter Kalilauge. Sein speo. Gew. ist 1,611; es siedet bei 139° C.

Mit Vitriolöl kalt geschüttelt, schwimmt es oben auf und wird davon nicht verändert. Damit destillirt, bemerkt

Digitized by Google

man Entwickelung von Salzsäure; ein kleiner Theil wird zersetzt, der übrige geht unverändert über; die Schwefelsäure schwärzt sich. Vermischt man es mit einer weingeistigen Lösung von Kali, so entsteht ein starker Niederschlag von Chlorkalium; setzt man alsdann viel Wasser hinzu, so schlägt sich ein ölartiger Körper von aromatischem Geruche nieder, der, wie *Liebig* vermuthet, ein neuer Chlorkohlenstoff ist.

X. *Chloräther (éther chlorique)* *).

Mit diesem Namen belegt *Soubeiran* eine Verbindung, welche er durch Destillation einer Mischung von Weingeist (0,836) und 30 bis 32 Theilen einer concentrirten klaren Chlorkalklösung (1 Chlorkalk auf 5 Wasser) aus einer geräumigen Retorte, Schütteln des Destillates mit Quecksilber, um das anhängende Chlor zu entfernen, nachmalige Destillation aus dem Wasserbade, Waschen des erhaltenen, noch weingeisthaltigen Aethers mit Wasser, und endliche Rectification über viel Chlorcalcium bei möglichst niedriger Temperatur erhielt. Dieser Aether, welcher, nach der Art seiner Darstellung zu urtheilen, mit dem von *Liebig* entdeckten Chlorkohlenstoff identisch seyn sollte, unterscheidet sich jedoch von demselben in mehreren wesentlichen Puncten und scheint wohl eine eigenthümliche Verbindung zu seyn, Falls er nicht etwa ein Gemenge mehrerer der von *Liebig* beschriebenen Verbindungen ist, vielleicht von flüssigem Chlorkohlenstoff und schwerem Salzäther, wofür verschiedene Umstände in seinem Verhalten zu sprechen scheinen.

Die Eigenschaften, welche *Soubeiran* diesem Aether beilegt, sind folgende:

Wasserklare, farblose Flüssigkeit von penetrantem und sehr angenehmem Geruch, erhitzendem und süssem Geschmack. Schwerer als Wasser; siedet bei 70° C. Für sich nicht brennbar. Durch eine, bis zum Rothglühen erhitzte, mit kleinen Porcellanstücken gefüllte, Glasröhre ge-

---

*) *Ann. de Ch. et de Ph.* XXXXVIII. S. 131.

Digitized by Google

trieben, wird er unter Ablagerung von Kohle und Erzeugung von salzsaurem Gase, dem etwas Chlor und entzündliches Gas beigemischt ist, zersetzt.

Wasser löst wenig davon auf, nimmt aber einen süssen Geschmack an. Alkohol vermischt sich damit in allen Verhältnissen.

Iod löst sich darin auf, ohne eine merkliche Veränderung hervorzubringen.

Durch Kalium wird er bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam, unter Entbindung von Kohlenwasserstoffgas, zersetzt.

Aetzende Alkalien zersetzen ihn in der Hitze unter Erglühen; es entsteht Chlormetall, Wasser und entzündliches Gas. Concentrirte Kalilauge bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur eine langsame Zersetzung, unter Bildung von Chlorkalium. Wurde aber vorher der Aether mit Alkohol vermischt und dann gelinde mit der Kalilauge erwärmt, so trat die Zersetzung augenblicklich ein, und es schied sich neben Chlorkalium eine ölige, flüchtige, gelbe Substanz von Kümmelöl ähnlichem Geruch aus.

Salpetersaures Silberoxyd brachte in einer Auflösung des Aethers in Alkohol keine Trübung hervor.

Schwefelsäure äusserte keine bemerkbare Wirkung; concentrirte Salpetersäure wirkte kaum ein; Salzsäure gar nicht.

Das Mittel aus zwei Versuchen ergab für die Zusammensetzung dieses Körpers in 100 Theilen:

Kohlenstoff	14,39	=	1 At.
Wasserstoff	2,35	=	2 „
Chlor . .	83,26	=	2 „
	100,00		

Ausser diesem Aether erwähnt derselbe Chemiker noch einen andern, welchen er chlorigen Aether nennt, und durch Einleiten eines Stromes von Chloroxyd ($\dot{C}l$) in Alkohol von 0,845 und Destillation der Flüssigkeit erhielt. Dieser Aether ist sehr unbeständig und verwandelt sich binnen einigen Stunden freiwillig in Essigäther, daher der Verfasser verhindert ward, weitere Versuche damit anzustellen.

Digitized by Google

XI. *Ameisensäure.*

Die Beobachtung von *Gay-Lussac*, die Erzeugung von Ameisensäure bei der trockenen Destillation der Oxalsäure betreffend, ist bereits in diesem N. Jahrb. 1831. B. II. S. 447 mitgetheilt worden. Folgende neuere Erfahrungen sind nicht minder merkwürdig.

Wird eine wässerige Lösung von Cyankalium, welche man durch Auslaugen der nach dem Glühen von Cyaneisenkalium rückständigen schwarzen Masse mit Wasser erhält, bei Ausschluss der Luft der Destillation unterworfen, so entweicht zuerst Blausäure und Ammoniak, und der Rückstand in der Retorte enthält, neben unzersetztem Cyankalium, Aetzkali und eine nicht unbedeutende Menge *ameisensaures* Kali.

Diesen Vorgang haben fast gleichzeitig *Geiger* *) und *Pelouze* **) kennen gelehrt; ich kann denselben aus eigener Erfahrung bestätigen. In der Absicht, eine Verbindung aus salzsaurem Ammoniak und Cyanquecksilber, ähnlich der aus letzterm und Chlorkalium, welche von *Desfosses* entdeckt und untersucht worden ist, darzustellen, vermischte ich eine wässerige Lösung von 127 Gr. Cyanquecksilber mit einer ähnlichen von 54 Gr. salzsaurem Ammoniak. Die vermischte Flüssigkeit entwickelte alsbald einen starken Geruch nach Blausäure, welcher an einer zwischen beiden Salzen vor sich gehenden Zersetzung nicht zweifeln liess. Sie wurde einer Destillation aus dem Sandbad unterworfen. Der Rückstand in der Retorte erstarrte während des Erkaltens zu einer krystallinischen Masse, welche mit einer erstarrten Lösung von Alembrothsalz grosse Aehnlichkeit hatte, doch besass sie noch einen starken Geruch nach Blausäure. Das Destillat roch nach Blausäure, zugleich auch nach Ammoniak, und bräunte Curcumapapier. Mit Aetzkaliflüssigkeit versetzt und abermals bis fast zur Trockne destillirt, lieferte es ein stark ammoniakalisches Product, welches nur noch einen schwachen Geruch nach Blausäure

*) *Ann. der Pharmacie* I. 2. 204.

**) *Journ. de Pharm.* April 1832. S. 174.

Digitized by Google

besass. Der alkalische Rückstand in der Retorte wurde, um das überschüssige Alkali zu entfernen, mit starkem Alkohol behandelt, dann schnell zwischen Fliesspapier getrocknet und in einem wohl verschlossenen Glas aufgehoben. Er betrug 10½ Gran.

Da das so erhaltene Salz beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure nur wenig aufbrauste, so hielt ich es für reines Cyankalium mit einer geringen Beimischung von kohlensaurem Kali. Nachdem mir aber die eben mitgetheilte Erfahrung *Geiger's* bekannt geworden war, so konnte ich kaum zweifeln, dass es ausserdem noch ameisensaures Kali enthalte; um mich hiervon zu überzeugen, löste ich etwas davon in Wasser auf, fällte die Auflösung mit salpetersaurem Silber, filtrirte das Cyansilber schnell ab, und erwärmte die klare Flüssigkeit etwas über der Weingeistlampe. Es entwickelte sich alsbald Kohlensäure unter starkem Aufbrausen, und metallisches Silber, dessen Menge, im Verhältnisse zu der des Cyansilbers, sehr beträchtlich war, wurde niedergeschlagen. Hierdurch war also jene Vermuthung vollkommen bestätigt.

Bei einer Wiederholung der ganzen Versuche, wobei zur Zersetzung der blausauren ammoniakhaltigen Flüssigkeit kohlensaures Kali statt Aetzkali angewandt wurde, hatte sich bei weitem weniger ameisensaures Kali erzeugt, und *Geiger's* Angabe, dass die Gegenwart von Aetzkali die Bildung der Ameisensäure besonders begünstige, findet daher auch hier ihre Bestätigung.

Aber nicht allein Alkalien sind vermögend, eine Zersetzung der Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak herbeizuführen, sondern auch Säuren bringen eine ähnliche Gegenwirkung hervor. Diess ist eine unlängst publicirte Erfahrung des Herrn *Pelouze* (a. a. O.).

Die vollkommene Uebereinstimmung, welche zwischen der stöchiometrischen Zusammensetzung des ameisensauren Ammoniaks ($= \ddot{N}\,H^3 + \ddot{C}\,O^3\,H$), und einer mit drei Atomen Wasser verdünnten Blausäure ($= \ddot{C}\,\ddot{N}\,H + 3\,H\,O$) stattfindet, verbunden mit der Beobachtung von *Kuhlmann* über Bildung von salzsaurem und schwefelsauren

Digitized by Google

Ammoniak beim Vermischen von Salz- und Schwefelsäure mit Blausäure, veranlasste *Pelouze* einige Versuche zur Erforschung des Zusammenhangs, in welchen diese Thatsachen mit einander stehen könnten, anzustellen. Es ergaben sich folgende Resultate.

Wasserfreie, nach *Gay-Lussac's* Methode bereitete Blausäure, in Berührung mit einem gleichen Volum rauchender Salzsäure gesetzt, erstarrte binnen 4 bis 5 Minuten unter Wärmeentwickelung zu einer krystallinischen Masse, welche der Destillation unterworfen, sich ohne Rückstand verflüchtigte und dabei als Producte successiv Blausäure, Salzsäure, Ameisensäure und endlich salzsaures Ammoniak lieferte. Von der Gegenwart der Ameisensäure überzeugte sich der Verfasser dadurch, dass er das Product der Destillation mit rothem Quecksilberoxyd erhitzte; letzteres verwandelte sich dabei, unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure, in Calomel, eine Erscheinung, welche, wie sich *Pelouze* durch einen directen Versuch überzeugte, jedesmal stattfindet, wenn ein Gemisch von Ameisensäure und Salzsäure mit Quecksilberoxyd in Berührung gebracht wird. Reine Ameisensäure reducirt bekanntlich das Quecksilberoxyd zu Metall.

Schwefelsäure brachte eine ähnliche Gegenwirkung hervor, es ist hierbei nur nöthig die Vorsicht zu beobachten, die Schwefelsäure nicht zu concentrirt und in nicht zu grossem Ueberschuss anzuwenden, wodurch die erzeugte Ameisensäure leicht wieder in Kohlenoxydgas und Wasser zersetzt werden könnte.

1 M. G. Cyanquecksilber lieferte durch Behandlung mit 1 M. G. rauchender Salzsäure, deren Stärke durch eine vorläufige Prüfung bestimmt worden war, nahe 1 M. G. Blausäure und 1 M. G. Doppeltchlorquecksilber, folglich weder Ameisensäure noch ein ammoniakalisches Salz. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Salzsäure erzeugte sich hingegen Ameisensäure und salzsaures Ammoniak, welches letztere sich mit dem Doppeltchlorquecksilber zu Alembrothsalz verband; Blausäure wurde dabei nur sehr wenig erhalten. Es geht hieraus hervor, dass bei Bereitung

Digitized by Google

von Blausäure durch Zersetzung von Cyanquecksilber mittelst Salzsäure, nach *Gay-Lussac's* Vorschrift, die Anwendung überschüssiger Salzsäure sorgfältig vermieden werden muss. Cyankalium lieferte durch gleiche Behandlung gleiche Resultate.

Cyankalium, trocken und bei Ausschlusse der Luft erhitzt, erleidet keine Zersetzung; wird aber demselben Aetzkali zugesetzt, so werden Ammoniak und ameisensaures Kali erzeugt, welches letztere sich bei bis zum Rothglühen verstärktem Feuer unter Wasserstoffgasentwickelung in kohlensaures Kali verwandelt.

Wenn man eine concentrirte Lösung von Cyankalium beim Ausschlusse der Luft kocht, so entbindet sich Ammoniak und es entsteht ameisensaures Kali. Diese Gegenwirkung geht Anfangs sehr rasch, dann allmälig langsamer vor sich und ist erst vollständig, nachdem man das verdampfte Wasser oftmals wieder ersetzt hat.

Durch Erhitzung von feuchtem Cyanquecksilber entsteht ebenfalls Ameisensäure; der grösste Theil derselben wird aber durch das gleichzeitig erzeugte Quecksilberoxyd wieder zersetzt, daher die Kohlensäureentwickelung und die Reduction von Oxyd, welche man hier beobachtet.

Das ameisensaure Ammoniak äussert, in ziemlich starken Dosen angewandt, keinen bemerkbar nachtheiligen Einfluss auf den thierischen Organismus; auch liefert er durch die gewöhnliche Behandlungsweise kein Berlinerblau. Bei 120° C. kommt es in Fluss, bei 140° entweicht etwas Ammoniak und bei 180° zerfällt es endlich in Blausäure und Wasser, wie schon *Döbereiner* vor längerer Zeit kennen gelehrt hat (*Buchner's* Repertor. XV. 425).

Der von *Liebig* beobachteten Erzeugung von Ameisensäure durch Zersetzung des Chlorals mittelst wässeriger Lösungen ätzender Alkalien ist bereits S. 100 Erwähnung geschehen; es bleibt daher nur noch übrig anzuführen, dass *Liebig* bei dieser Gelegenheit auch jenes oben erwähnten (S. 108) eigenthümlichen Verhaltens der salzsäurehaltigen Ameisensäure gegen Quecksilberoxyd gedenkt, und dabei zu gleicher Zeit eine irrige Angabe *Göbels* berichtigt, welcher jenen Niederschlag von Calomel für ameisensaures Quecksilberoxydul angesehen hatte.

Digitized by Google

Correspondenznachrichten und andere vermischte Notizen.

1. *Vorläufige Notiz über ein neues Mineral*,

von

A. L. Sack zu Bonn *).

In dem Braunkohlenlager zu Friesdorf, eine Stunde von Bonn, entdeckte ich gestern ein Mineral, welches durch Farbe, Glanz und Bruchverhältnisse grosse Aehnlichkeit mit dem Bernstein hat, jedoch durch seine kleintraubige und tropfsteinartige äussere Gestalt, Sprödigkeit, ein wenig grössere Härte, specifisches Gewicht von 1,63 und durch das Verhalten in der Lichtflamme, indem es sich ohne auffallenden Geruch schwarz brennt, leicht davon unterscheidet.

Bei der damit angestellten vorläufigen chemischen Prüfung fanden sich Kalkerde, Thonerde, Kieselerde, Kohlensäure, wenig Eisen, eine Spur von Mangan und organische, zur Zusammensetzung dieses Minerals wesentlich gehörige, Stoffe. Wahrscheinlich ist dasselbe eine eigenthümliche, bisher noch nicht gekannte Substanz.

Ich werde später eine ausführliche Beschreibung derselben liefern, auch für eine genaue Ermittelung der chemischen Zusammensetzung Sorge tragen.

*) Aus einem Briefe des Herrn Verfassers, d. d. Bonn den 22. Mai 1832.

Digitized by Google

2. *Anzeige, den Verkauf eines merkwürdigen molybdänhaltigen Meteoreisens betreffend,*

vom

Inspector *F. Apel* in Göttingen.

Im 77. Stück der Göttinger gel. Anzeigen so wie auch in diesem N. Jahrb. IV. S. 439 findet sich die vorläufige Notiz vom Herrn Hofr. *Stromeyer* über ein sehr interessantes Meteoreisen, in dem sich ausser den Körpern, welche man schon mehrfach im Meteoreisen gefunden, auch *Molybdän* fand. Die Masse, von der Herr Hofr. *Stromeyer* durch mich eine Probe erhielt, wurde im vorigen Jahre beim Chausseebau ohnweit Magdeburg gefunden, und von einem meiner Freunde, dem Herrn *Kote* daselbst, für Meteoreisen erkannt; auch bestätigten seine Meinung mehrere Chemiker, denen er Proben von demselben sandte. Die ganze dort gefundene Masse wurde mir von dem frühern Eigenthümer, Herrn *Kote*, käuflich überlassen, und kam in diesen Tagen bei mir an; sie wurde von den Herren Hofr. *Hausmann* und *Stromeyer* mineralogisch und chemisch geprüft, und einstimmig von beiden für ein höchst merkwürdiges Meteoreisen anerkannt. Beide genannte Herren sind mit wissenschaftlichen Untersuchungen über dasselbe beschäftigt und werden demnächst dieselben bekannt machen. So viel nur noch: es finden sich ausser dem schon früher genannten Körpern auch in demselben *gediegen Kupfer* und *Buntkupfererz*, so wie einige Dinge, welche erst durch eine genauere Prüfung bestimmt werden können.

Da ich, wie schon oben gesagt, die ganze Masse, welche man gefunden, besitze und in kleineren und grösseren Stücken verkaufe: so erlaube ich mir, die Herren Mineralogen und Chemiker, denen darum zu thun ist, schöne Exemplare davon zu besitzen, hierdurch aufmerksam darauf zu machen.

Göttingen, den 10. Juni 1832.

Digitized by Google

3. *Bemerkungen über die Bereitung des Cyanquecksilbers,*

von

Ad. Duflos.

Bekanntlich hat *Desfosses* das Cyanquecksilber durch Zerlegung des Kaliumeisencyanürs mittelst schwefelsauren Quecksilberoxydes bereiten gelehrt, und dazu vorgeschrieben, 100 Theile des alkalischen Doppelcyanürs mit 200 Th. schwefelsauren Quecksilberoxydes zu kochen, und dann noch so viel von dem letztern hinzuzusetzen, bis ein, blos noch ganz schwach ins Grünliche ziehender, weisser Absatz übrig bleibe. Diese Methode wurde unmittelbar nach ihrer Bekanntwerdung im pharmaceutischen Institute wiederholt und die Zweckmässigkeit derselben bestätigt (vgl. Jahrb. XXIX. S. 360). Im Widerspruche mit vorerwähnten Angaben von *Desfosses* empfiehlt indess neuerdings Herr Prof. *Liebig* die Anwendung *gleicher* Gewichtstheile von beiden Salzen als das zweckmässigste Verhältniss (*Geiger's* und *Liebig's* Mag. Mai 1831. S. 133 u. *Poggend.* Ann. XXIV. S. 365).

Als kürzlich im Laboratorio des pharmaceutischen Institutes die Darstellung des Cyanquecksilbers, mit Zugrundelegung der Methode von *Desfosses*, neuerdings wiederholt wurde, richteten wir daher unsere Aufmerksamkeit besonders auf Ausmittelung des richtigen Verhältnisses der zu verwendenden Ingredienzen. Aus den angestellten Versuchen haben sich nun folgende Resultate ergeben:

Kaliumeisencyanür erfordert zur vollständigen Zerlegung durch schwefelsaures Quecksilberoxyd $3\frac{1}{2}$ M. G. ($=$ $65\frac{1}{2}$ Gewichtsth.) des letztern auf 1 M. G. ($=$ $26\frac{1}{2}$ Gewichtstheile) des ersteren. Der Rückstand auf dem Filter besteht zum grössten Theil aus metallischem Quecksilber, und einer geringen Menge eines grünlich weissen Pulvers. Die Flüssigkeit enthält Cyanquecksilber, schwefelsaures Kali und schwefelsaures Eisenoxyd. Beim Verdampfen scheidet sich ein Theil des Cyanquecksilbers in schönen farblosen Krystallen aus, ein grosser Theil desselben bleibt aber in der Mutterlauge zurück und kann der fremden Salze wegen nur schwierig rein abgeschieden werden, daher auch *Desfosses*

Digitized by Google

vorschrieb dieselbe zur teigartigen Consistenz abzurauchen und dann mit heissem Alkohol auszuziehen.

Wendet man zur Zerlegung des Kaliumeisencyanürs nur 3 M. G. schwefelsauren Quecksilberoxyds an, so entgeht ein Theil des Cyaneisens der Zerlegung, obwohl ein Theil des Quecksilbersalzes metallisch reducirt wird. Anfangs war ich der Meinung, dass diese Reduction von der Einwirkung des zuerst entstandenen schwefelsauren Eisenoxyduls auf das Cyanquecksilber herrührte, nachdem ich mich aber durch einen directen Versuch von dem indifferenten Verhalten des schwefelsauren Eisenoxyduls gegen Cyanquecksilber überzeugt hatte, so konnte ich lediglich vermuthen, dass Ameisensäure im Spiele seyn möge, welche durch Wechselwirkung von Schwefelsäure und Blausäure, beide in freiem Zustand, auf einander entstehen werde, indem das schwefelsaure Quecksilberoxyd nämlich bei erster Einwirkung des Wassers in basisches und saures Salz zerfällt, welches letztere wiederum Blausäure aus dem alkalischen Doppelcyanür entbindet. Diese Vermuthung scheint dadurch Bestätigung zu erhalten, dass die Menge des reducirten Quecksilbers bei weitem geringer ausfällt, wenn man beide Salze vorher möglichst fein pulvert, dann innig mit einander vermischt und endlich das Wasser nur nach und nach unter stetem Umrühren hinzufügt.

Lässt man 1 M. G. Kaliumeisencyanür (= 26½ Gewichtstheile) und 2 M. G. (= 37½ Gewichtsth.) schwefelsaures Quecksilberoxyd unter Beobachtung der eben erwähnten Vorsichtsmassregeln auf einander einwirken, so wird nur das alkalische Cyanür zerlegt, und Eisencyanür, welches an der Luft in basisches Berlinerblau übergeht, bleibt im Rückstande. Die Auflösung enthält schwefelsaures Kali und Cyanquecksilber. Eine Reduction von Metall wurde hierbei nicht wahrgenommen.

Man vermeidet die Beimischung von schwefelsaurem Kali und verfährt zur Bereitung des Cyanquecksilbers überhaupt am zweckmässigsten, wenn man statt des Kaliumeisencyanürs die entsprechende Baryumverbindung dazu

Digitized by Google

anwendet, welche sehr leicht dargestellt werden kann durch Vermischen einer kochend heissen Lösung von 15 Gewichtstheilen Chlorbaryum mit einer ebenfalls kochenden Lösung von 26½ Gewichtsth. Kaliumeisencyanür. Während der Abkühlung scheidet sich das Baryumeisencyanür, welches 1920 Theile kaltes Wasser zur Lösung bedarf, aus; es wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Behufs der Darstellung des Cyanquecksilbers reibt man 1 M. G. (= 34 Gewichtsth.) Baryumeisencyanürs zu feinem Pulver, vermischt es genau mit 2 M. G. (= 37½ Gewichtsth.) schwefelsauren Quecksilberoxydes, rührt das Ganze mit der zehnfachen Menge heissen Wassers an und lässt es eine halbe Stunde lang kochen. Man filtrirt, süsst den Rückstand aus und verdampft die Auflösungen zur Krystallisation. Da die Flüssigkeit nur Cyanquecksilber enthält, so sind die erhaltenen Krystalle vollkommen rein; sie betragen von 10 Th. verwandten schwefelsauren Quecksilberoxyds etwas über 8 Th. Wendet man zur Zerlegung des Baryumeisencyanürs 3½ M. G. schwefelsaures Quecksilberoxyd an, so ist der Vorgang genau derselbe, wie bei Anwendung von Kaliumeisencyanür; der Rückstand enthält metallisches Quecksilber und schwefelsauren Baryt, und die Flüssigkeit Cyanquecksilber nebst schwefelsaurem Eisenoxyde. Durch einen Zusatz von kohlensaurem Baryt kann man zwar dieses letztere Salz leicht zersetzen, dann nimmt aber das Cyanquecksilber Eisenoxyd auf, und kann nur durch eine abermalige Auflösung und Krystallisation rein erhalten werden.

Wird ein inniges Gemeng aus 3½ Theilen fein zerriebenen Baryumeisencyanürs und 5 Theilen ebenfalls fein zertheilten Quecksilberoxydes mit der zehnfachen Menge Wasser übergossen, und das Ganze unter fortwährendem Umrühren eine halbe bis eine ganze Stunde lang gekocht, so erhält man eine Flüssigkeit, welche kaustischen Baryt und Cyanquecksilber, nebst etwas Quecksilberoxyd, aufgelöst enthält. Der Rückstand auf dem Filter ist Eisenoxyd, Quecksilberoxydul und metallisches Quecksilber. Diese Reduction rührt im letztern Fall aber wohl von der Gegen-

Digitized by Google

wirkung des Anfangs ausgeschiedenen Eisenoxyduls auf das Quecksilberoxyd her; denn ich fand durch einen directen Versuch, dass frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat Quecksilberoxyd in Oxydul verwandelt, so dass das Gemenge bei nachherigem Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure einen unlöslichen, weissen Rückstand von Calomel hinterlässt. Nun aber ist es zur Genüge bekannt, dass Quecksilberoxydul schon in der Siedhitze des Wassers in Oxyd und Metall zerfällt. Auch aufgelöstes Eisenoxydul übt auf Quecksilberoxyd eine ähnliche Wirkung aus; daher könnte es auch der Fall seyn, dass die Reduction von Quecksilber bei Bereitung von Cyanquecksilber mittelst Baryumeisencyanürs und bei Anwendung von $3\frac{1}{2}$ M. G. schwefelsauren Quecksilberoxyds zum Theil auch durch Wechselwirkung des Anfangs entstehenden basischen schwefelsauren Quecksilberoxyds und des sich bildenden schwefelsauren Eisenoxyduls auf einander verursacht werde.

Setzt man zu der so eben erwähnten, kaustischen Baryt und Cyanquecksilber enthaltenden, Flüssigkeit so lange Schwefelbaryumlösung hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht, trennt dann das Schwefelquecksilber durch Filtriren, dampft die Flüssigkeit bei raschem Feuer bis zur Trockne, löst wieder auf, verdampft von Neuem, und fährt man mit dieser Operation so lange fort, als sich noch während des Verdampfens Ammoniak entbindet, so erhält man zuletzt durch langsames Verdampfen sehr schöne Krystalle von ameisensaurem Baryt in reichlicher Menge.

---

4. *Ueber die gewaltige, durch Elektricität zu erregende magnetische Kraft.*

Unsere deutschen Leser haben zuerst aus vorliegender Zeitschrift (1830. I. 273), durch eine Mittheilung von *Pfaff* in Kiel, die starken Elektromagnete kennen gelernt, welche *Sturgeon* allerdings schon einige Jahre früher con-

Digitized by Google

struirt hatte, indem derselbe ein in Hufeisenform gebogenes weiches Eisen mit einer Spirale von Kupferdraht umwand. Herr Mechanicus *Apel*, Inspector des phys. Cabinets in Göttingen, verfertigte sogleich Elektromagnete, die 20—30 Pfund trugen, gemäss der von *Pfaff* gegebenen Beschreibung, wie gleichfalls aus vorliegendem Jahrbuche (1830. II. 370.) bekannt ist. Da der Kupferdraht bei dieser Vorrichtung das Eisen metallisch berührte, so liess sich blos aus der bessern Leitungsfähigkeit des Kupfers die Wirkung der Spiralwindung erklären. Einleuchtend aber war diese Construction doch theoretisch fehlerhaft. Es heisst daher schon im Maiheft 1831 des *Journal of the royal Institution*, mit Beziehung auf die in *Silliman's American Journal of science and arts* XX. beschriebenen Versuche americanischer Gelehrten:

„Professor *Henry* und Dr. *Ten Eyck* haben die sinnreichen Versuche *Sturgeon's* weiter ausgedehnt, indem sie das Princip von *Schweigger's* Galvanometer anwandten und dadurch magnetische Wirkungen im weichen Eisen hervorbrachten, welche man von dem dabei benützten schwachen *Volta*'ischen Strome kaum hätte erwarten mögen." Der Eisenstab wurde nämlich statt mit einer Spirale von Kupferdraht, vielmehr mit Multiplicatoren umlegt, deren Enden auf angemessene Weise (nämlich alle rechts gewundenen zusammen und eben so alle links gewundenen) mit einander verbunden waren. Der mit Seide umwundene Kupferdraht hatte die Stärke eines gewöhnlichen Klingeldrahtes. Hinsichtlich auf magnetische Capacität kam es natürlich auf die angemessenen Dimensionen des Eisens an. Wir wollen die Zahlenresultate mittheilen:

1) Ein cylindrischer, an den Enden abgerundeter Eisenstab, 20 Zoll lang und 2 Q. Z. dick, in Hufeisenform gebogen, wurde mit 9 Multiplicatoren (von denen jeder aus 60 Fuss übersponnenen Kupferdrahtes gebildet war) umgeben, die 1 Zoll von einander abstanden. Die entsprechenden Enden der Multiplicatoren wurden mit einem Kupfercylinder und die entgegengesetzten mit einem kleinern Zinkcylinder verbunden von blos $\frac{3}{4}$ Quadratfuss Fläche,

Digitized by Google

welcher in den, mit verdünnter Säure gefüllten, Kupfercylinder eingetaucht wurde. Der Magnet trug 650 Pf.*) und bei einer stärkern *Volta*'ischen Kette 750 Pf., was aber die grösste vermittelst der angegebenen Multiplicatoren in diesem Eisenstabe von den angegebenen Dimensionen hervorzubringende Kraft war. Uebrigens wog dieser Eisenstab blos 21 Pfund und trug also (da 36. 21 = 755) fast das 36fache seines Gewichts. Wurden aber die Enden der Drähte so vereint, dass die ganze Drahtlänge ein Continuum bildete, so trug der Magnet blos 145 Pfund. Wer die schöne Abhandlung von *Ohm* über elektrische Leitung in unserer Zeitschrift (1829. I. 1—74) gelesen hat, konnte letzteres, der von demselben gegebenen Formel gemäss, voraussehen.

Und wer mit der eben erwähnten Theorie der elektrischen Leitung dieses gründlichen Physikers sich bekannt gemacht hat, wird zugleich auch vermuthen, dass bei dem eben angeführten Versuche schon 60 Fuss eine zu grosse Drahtlänge für die einzelnen Multiplicatoren war. Und in der That als

2) man lediglich Drähte von 31 Fuss Länge anwandte, von denen blos 28 Fuss in Multiplicatorform aufgewunden wurden, während die beiden hervorragenden Drahtenden 2 Fuss betrugen, aber 26 solche Multiplicatoren um einen 60 Pfund wiegenden, hufeisenförmig gebogenen Eisenstab

*) Wahrscheinlich ist eben so auch von *Marsh* der Elektromagnet erhalten worden, der bei einer Batterie in einem Gefässe, das blos $\frac{1}{2}$ Pinte Flüssigkeit fasste, 5—6 Centner zog, wovon in der *London. med. Gazette* März 1822 und daraus in *Froriep's Notizen* Mai 1832. N. 728 die Rede ist. Es wird hierbei sogar die Hoffnung ausgedrückt, dass man sich dieser Kraft zum Treiben von Maschinen werde bedienen können, da sie unmittelbar durch Aufhebung der so kleinen galvanischen Kette vernichtet und dann momentan wieder erneut werden kann. Jedoch die Wiedererneuerung erfolgt bei Eintauchung der schon gebrauchten (zuvor nicht wieder gereinigten und abgetrockneten) galvanischen Kette mit unverhältnissmässig geschwächter Kraft. Ohnehin ist nicht zu übersehen, welcher grosse Unterschied sey zwischen der Tragkraft eines Magnets bei geschlossener und seiner Zugkraft bei ungeschlossener Kette.

Digitized by Google

legte: so wurde ein Elektromagnet erhalten, der 2063 Pfund trug.

Wir können zu unserer Freude anführen, dass diese Versuche in Frankfurt am Main wiederholt wurden. Herr *Albert* *) schreibt nämlich bei Uebersendung sowohl elektrischer als optischer (namentlich auf Lichtpolarisation sich beziehender) Apparate an das physikalische Cabinet in Halle:

„Es wurden hier zu den *Faraday*'ischen Versuchen (wir sahen die Zuckungen der Froschpräparate und die Lichterscheinungen) besondere Apparate construirt, wovon Sie bei Mittheilung einer Abhandlung des Herrn Dr. *Neef* das Nähere erfahren werden. Besonders grosses Interesse erregen diese Versuche in Verbindung mit dem *Sturgeon*'schen Elektromagnete, welchen wir so gross ausgeführt haben, wie die Americaner, dass er Tausende von Pfunden trägt. Es ist zweckmässig, dabei den *Pohl*'schen Gyrotrop anzuwenden, welchen wir vereinfacht und sogleich an unserm Calorimotor angebracht haben."

Einige Nebenbemerkungen hinsichtlich auf diese starken Elektromagnete wollen wir hier noch anreihen:

1) Professor *Moll* **) hat zuerst diesen Versuchen über Lasten tragende Elektromagnete eine grössere Ausdehnung gegeben. Es wandte derselbe schon, der nöthigen Isolirung wegen, mit Seide umwundene Magnete an, fand bei dieser Isolirung Eisendrähte noch wirksamer als Kupferdrähte und gelangte bis zu 154 Pf. Tragkraft.

Die grosse Vermehrung der Kraft beruht nämlich vorzüglich darauf, dass der mitgetheilte Magnetismus einige Zeit haftet im Eisen, wesswegen bei Aufhebung der elektrischen Kette noch ein magnetischer Rückstand (analog dem elektrischen Rückstand in einer entladenen Batterie)

*) Wir halten es für gut auf das physikalische Magazin des Herrn *Albert* in Frankfurt die Physiker aufmerksam zu machen, und namentlich auch diejenigen, welche Apparate und geschliffene Krystalle zur Lichtpolarisation zu erhalten wünschen.

**) S. *Bibl. univers.* Septbr. 1830. III. 19 und *Journ. of the royal Inst.* Febr. 1831. S. 379.

Digitized by Google

im Eisen bleibt. Da eben auf dieser Zurückhaltung der Kraft die Condensation derselben beruht, so versteht man, warum Drähte von Metallen, die unfähig sind Träger des Magnetismus zu werden, mit Multiplicatoren umwunden keine kräftigen Elektromagnete geben.

Moll wurde besonders durch den Umstand überrascht, dass mit Blitzesschnelle sich die Polarität des weichen Eisens umkehrte bei Verwechselung der Pole. Dasselbe aber gilt sogar bei *Stahlnadeln*, welche mit Multiplicatoren umwunden sind, woraus *Schweigger* längst einen Collegienversuch zu machen pflegte, der schon im Jahrb. der Ch. u. Phys. von 1821. (B. III. S. 22) beschrieben ist. Es wurden bei diesen Versuchen mit Vortheil gewöhnlich mehrere Nadeln zugleich magnetisirt, um ein *kleines magnetisches Magazin in einem Augenblicke* zu erhalten. Und gewiss ist kaum zu zweifeln, dass man auch bei den Versuchen im Grossen nach Art eines magnetischen Magazins zusammengelegte Hufeisen von weichem Eisen mit Nutzen werde gebrauchen können. Wenigstens würden wir eine neue Ansicht magnetischer Magazine gewinnen, wenn sich dieselben bei dieser Gattung von Versuchen nicht sollten auch im Grossen zweckmässig benützen lassen.

Bei noch so rascher Umkehrung der Pole war aber immer in *Moll's* Versuchen ein Moment, wo das schliessende Eisen des Hufeisenmagnets abfiel. Den amerikanischen Physikern aber gelang es doch, bei ihren gewaltigen Elektromagneten so rasche Umkehrung zu bewirken, dass die Armatur (selbst natürlich zum starken Magnet geworden) nicht Zeit hatte abzufallen, indem nämlich der Magnetismus der Armatur um einige Augenblicke später vernichtet und umgekehrt wurde, als der des Hufeisenmagnets, folglich während der Umkehrung dieses gewaltigen Elektromagnets, wenn man nur sehr rasch operirte, (wozu *Pohl's* Gyrotrop sich gut eignet) noch eine ziemliche Last getragen werden konnte.

2) Merkwürdig aber ist der Unterschied, welchen die einfache Kette und welchen die Batterie bei diesen Magnetisirungsversuchen den americanischen Physikern zeigte.

Digitized by Google

„Wurde eine Batterie von 25 Doppelplatten angewandt, welche dieselbe Oberfläche als der Cylinderapparat hatte: so war die Wirkung grösser bei Zwischenlegung eines *längern* als kürzern Leiters. Wenn nämlich die Enden der Batterie mit den Multiplicatoren, die um einen kleinen Hufeisenmagnet *) gelegt waren, verbunden wurden: so trug derselbe nur 7 Unzen, wenn man aber $\frac{1}{4}$ Meile langen Kupferdraht" (wohl eines von den vorhin erwähnten Kupferdrahtgewinden, wobei man wissen möchte, ob es um den Eisenstab geschlungen blieb oder nicht) „zwischenlegte, so trug er 8 Unzen." — „Ein Strom aus einer Trogbatterie" (sagt der Verfasser) „besitzt nämlich, um Professor *Hare's* Ausdruck zu gebrauchen, mehr *Wurfkraft* (*projectile force*) und nähert sich insofern der Intensität der Maschinenelektricität. Sollte man es also nicht als Thatsache betrachten, dass der galvanische Strom, um die grösste magnetische Wirkung hervorzubringen, sich mit geringerer Schnelligkeit bewegen muss und dass während er durch $\frac{1}{4}$ Meile Draht geht, seine Schnelligkeit so weit verringert

*) Dr. *Ten Eyck* machte einen kleinen Hufeisenmagnet aus etwas platt gedrückten Eisendrahte von 1 Zoll Länge und $\frac{6}{10}$ Zoll Durchmesser, um den er 3 Fuss Messingdraht wand. Derselbe trug das 420fache seines Gewichtes. Der Verfasser bemerkt dabei, dass der vergleichungsweise stärkste Magnet, nämlich *Newton's* kleiner Magnet der 5 Gran wog und, wie man sagt, 746 Gran trug, also das 249fache seines Gewichtes, offenbar doch viel schwächer war, als dieser Elektromagnet. Und wenn blos von absoluter Tragkraft die Rede, so machte schon *Moll* in dieser Beziehung eine Vergleichung der von ihm dargestellten Elektromagnete mit dem natürlichen Magnet im *Teyler'*schen Museum zu Harlem der 230 Pfund trägt, Und in der Abhandlung der oben genannten americanischen Physiker wird ein Magnet des Herrn *Peal* erwähnt, welcher 58 Pfund wiegt und eine Last von 310 Pfund trägt, also ungefähr das 6fache seines Gewichts. In Beziehung auf absolute Tragkraft würde diess der stärkste bis jetzt bekannte natürliche, sowie künstliche, Magnet seyn. Wie viel das berühmte *Knight'*sche Magazin getragen habe, darüber kann man weder aus Büchern noch bei dem brittischen Museum in London, wo es, jedoch im unbrauchbaren Zustand, auf bewahrt wird, etwas erfahren.

Digitized by Google

wird, dass er grössere magnetische Wirkung hervorbringt."

Diese Gattung von Versuchen verdient unstreitig noch weiter verfolgt zu werden, um so mehr da *Faraday's* merkwürdige Versuche neue Ansichten über elektrische Leitung herbeiführen. In der That konnte man dem gemäss, was uns die thermomagnetischen Versuche und was uns die schöne mathematische Theorie *Ohm's* über elektrische Leitung lehrten, gar nicht erwarten, dass die durch den Magnet in metallischen Leitern zu erregenden Ströme nicht durch lange Drahtleitungen bedeutend geschwächt werden sollten. Diess setzten wirklich noch *Nobili* und *Antinori* in ihrer Abhandlung voraus. Aber *Becquerel* fand (s. das vorhergehende Heft S. 442), dass diess nicht der Fall sey. Und vorzugsweise können wir wirklich zur Anstellung dieser Versuche einen mit elektromagnetischer Schleife (nach Jahrb. 1825. Bd. III. Taf. III. Fig. 6) construirten Multiplicator empfehlen. Es war schon im Jahrbuche der Ch. und Ph. 1828. B. I. S. 236 von den schönen Versuchen die Rede, welche Herr Professor *Nörrenberg* mit einer solchen elektromagnetischen Schleife von 180 Windungen anstellte, deren Drahtlänge 80 Meter betrug. Ein gerade auf diese Weise verfertigter Schleifenmultiplicator ist so eben aus Herrn *Albert's* physikalischem Magazin *) an das physikalische Cabinet in Halle gelangt und ist ganz vorzüglich zur schönen Darstellung der *Faraday*'ischen Versuche geeignet. Nebenbei können wir es auch als belehrenden Versuch empfehlen, statt eines einfachen Multiplicators eine Schleife, wobei selbst Schleifen von sehr dünnem übersponnenen Drahte sich brauchbar zeigen, zugleich über die beiden Pole eines Hufeisenmagnets zu schieben. Auch klingende Stahlfedern, wie man sie statt der Glocken an Uhren ge-

*) Das Instrument kostet 18 fl. rheinl. oder 10 Thlr. sächs. ist aber noch mit einer schönen Vorrichtung zur bequemen Centrirung der Doppelnadel versehen, welche bei der ursprünglichen Construction desselben, wie es in der Zeitschrift für Physik und Mathematik von *Baumgartner* und *Ettingshausen* B. III. Taf. III. Fig. 15 abgebildet wurde, noch fehlte.

Digitized by Google

braucht, in welche man rasch einen Magnetpol einschiebt oder ihn rasch auszieht, lassen sich als Multiplicatoren benützen; es ist aber schwer zu entscheiden, ob der Klang die Aufnahme des magnetoëlektrischen Stroms begünstige, wie es zuweilen schien, was aber auch von grösserer Annäherung der schwingenden Theile an den Magnet herrühren konnte; doch sieht man daraus wenigstens, dass der *Stahl* der Aufnahme des *magnetoelektrischen* Stroms kein Hinderniss entgegensetzt, während er, wenn von starken Elektromagneten die Rede, sich dazu nach *Moll's* Versuchen nicht eignet, folglich wirklich der Aufnahme *elektromagnetischer* Wirksamkeit im hohen Grad ungünstig ist.

5. *Magnetische Temperaturgrenzen.*

In der kürzlich erschienenen zweiten Ausgabe der *Elémens de Phys. expérimentale et de Météorolog.* von *Pouillet* kommt Th. II. B. 1. S. 89 folgende Stelle vor: „Während Eisen bei kirschrother Glut alle magnetische Anziehung verliert, zeigte sich meinen Versuchen gemäss: 1) dass Kobalt fortwährend magnetisch bleibt, oder vielmehr, dass die Grenze seiner magnetischen Anziehung hinausliegt über die hellste zum Weissen übergehende Rothglühhitze; 2) dass der Magnetismus des *Chroms* verschwindet noch unter dunkler Rothglühhitze; 3) dass *Nickel* seine Grenze magnetischer Anziehung erreicht bei 350°, oder ungefähr bei der Temperatur des schmelzenden Zinks; 4) dass der Magnetismus des *Mangan's* begrenzt ist auf die Temperatur 20—25° *unter* 0°."

Diese letzte Beobachtung ist besonders interessant und zu wünschen wäre es nun, dass man diese Versuche über Hervorrufung magnetischer Anziehung durch Erkältung zunächst auf die Metalle oder Metalloide ausdehnen möge, welche die Grundlage der in Meteorsteinen vorkommenden Erden bilden, nachdem *Ritter's* geistreiche Vermuthung, dass alle in Meteorsteinen vorkommenden Metalle magnetisch seyen, sich so schön bestätiget hat.

Digitized by Google

Anhang.

Gelehrte Gesellschaften.

1. *Extrait du Programme de la Société Hollandaise des Sciences à Harlem, pour l'Année* 1832.

La Société a tenu sa 79ine Séance annuelle le 19 Mai. Elle a jugé digne de la medaille d'or 1) un Mémoire en Allemand sur la préparation la plus sure et la plus facile de l'Emétine tirée de l'Ipécacuanha et d'autres plantes qui contiennent ce principe, et sur la manière la plus sure de s'en servir par le Dr. *J. H. F. Wigand*, à *Freysa*, en *Kurhessen*. 2) Un Mémoire en Allemand sur les caractères, aux quels on reconnaîtra les ciments, qui s'endurcissent sous l'eau, sur leurs principes constituans et sur la combinaison chimique, qui s'opère pendant leur solidification, par le Dr. *J. N. Fuchs*, *Professeur* en *Mineralogie* à *Munchen*. 3) Un Mémoire sur l'Jode et son application comme remède externe et interne dans plusieurs maladies, par *S. J. Galama*, *Docteur* en *Medicine* et en *l'art d'accouchement*, à *Sneek* en *Frise*. On lui a adjugé de plus une gratification de 150 florins d'Hollande.

La Société a jugé à propos de répéter les six questions suivantes pour y répondre.

Avant le premier Janvier 1834.

I. „Les connaissances Géologiques, que l'on a de ce pays, donnent-elles lieu à supposer, que l'on pourra ouvrir avec succès, en perçant, des puits Artésiens dans nos Provinces septentrionales.— Jusqu'à quel point peut-on considérer comme bien fondée la théorie de ces puits, telle qu'elle a été proposée par Mr. *Garnier* et *Héricart de Thury*? Que peut-on attendre dans notre pays de la bonne réussite de ces sources, soit employées comme force motrice, soit utilisées à fournir de l'eau fraiche aux grandes villes, ou bien à fertiliser les terrains incultes et les bruyères arides?"

La Société désire, que l'on s'attache principalement à déterminer le degré de probabilité du succès des puits Artésiens dans les Pays-Bas, et ne demande pas une copie de ce qui se trouve sur ce sujet dans les ouvrages de Mr. Garnier et de Héricart de Thury.

II. „Qu'est ce que l'expérience a prouvé jusqu'ici concernant l'influence des différens climats et des différentes manières de vivre, pour faire naître, et pour aggraver, diminuer on prévenir la goute (*podagra*). Jusqu'à quel point a-t-on réussi à mieux connoître la

Digitized by Google

vraie nature de cette maladie? Et quelle utilité peut-on en tirer pour la pratique de la médécine, afin de prévenir les attaques de la goute, de les diminuer, ou, quand elles ont lieu, à les rendre plus tolérables et à les traiter le mieux?"

On désire que dans la réponse à cette question se trouve seulement rassemblé ce qui est bien demontré, et que les écrits, dont on a tiré les observations, soient exactement cités.

III. „Jusqu'à quel point est-on avancé, par les derniéres recherches des Physiologues, dans la connaissance de la nature du sang humain? Y a-t-il quelque raison de lui attribuer une vie particulière? Qu'est ce qu'on en a démontré à l'évidence par des expériences exactes? Qu'est ce qu'on peut encore regarder comme douteux à cet égard? Et quelles conséquences utiles peut-on deduire du résultat positif de ces recherches?"

Voyez G. H. Schultz, über den Lebensprocess im Blute. 8. Berlin 1824. — A. F. C. J. Mayer, Supplement zur Biologie des Blutes und der Pflanzensäfte.

IV. „Quel est l'état actuel des connaissances concernant la propagation des poissons de différens ordres? Peut-on déduire de ce qu'on en connait des leçons utiles pour la pêche?"

V. „Les végétaux possédent-ils une chaleur propre, différente de celle du milieu dans lequel ils se trouvent placés? Est-elle différente dans les différentes parties du végétal? Quelle en est la cause? Qu'est ce qui produit la chaleur, que l'on a observée au moment de l'épanouissement de quelques fleurs, telles que de *l'Arum*? Doit-on considérer cette chaleur propre, soit seule, soit en partie, comme la cause, par la quelle beaucoup de plantes résistent à un froid assez rigoureux sans en être endommagées, tandis que d'autres végétent et persistent dans une chaleur élevée, ou près des sources chaudes, et y conservent-elles une temperature moins élevée? Peut-on faire l'application de ces connaissances à la culture des végétaux?"

Voyez van Halder, über die Temperatur der Vegetabilien. Tübingen 1826 et Bory de St. Vincent, sur la chaleur des Vegetaux. Journ. de Phys. T. LIX. p. 280. H. R. Göppert, über die Wärmeentwickelung in den Pflanzen. Breslau 1830.

VI. „Qu'est ce que l'expérience apprend à l'égard de nouvelles espèces et variétés de plantes, produites par la fécondation artificielle des fleurs de l'une par le pollen des autres? Et quelles sont les plantes utiles ou d'ornement, qui peuvent être produites et multipliées de cette manière?"

La Société désire que cette question soit éclaircie par de nouvelles expériences.

La Société a proposé, cette année, les questions suivantes, pour y répondre

Avant le premier Janvier 1834.

„Que sait-on de la cause de la formation des Dunes sablonneuses qui s'élèvent en différens endroits de la côte maritime de l'Europe, le long des bords de l'océan Atlantique et de la mer du

Digitized by Google

Nord, et qui défendent une partie de la Hollande? — Que sait-on ou peut-on conjecturer avec raison concernant le tems où les Dunes ont été formées en rapport avec les autres formations géologiques? — En quoi leur état actuel diffère t'-il de ce cequ'elles ont été autrefois? — Quelle instruction peut-on tirer de l'Histoire du Païs concernant la cause de l'absence ou manque de Dunes en plusieurs endroits du rivage de la mer du Nord, entr'autres entre *Petten* et *Kamperduin*?"

„Quelle est la nature des terres, appelées *acides* en agriculture? — Quelle en est la composition? — Quels sont les changemens qu'elles subissent par les opérations qui tendent à les corriger, soit par la culture de certains vegetaux soit par l'addition d'autres matières?"

„Que sait-on par l'expérience de la vertu nourrissante de plusieurs végétaux employés à la nourriture du bétail, tels que les Trèfles, la Spargoute, l'Esparcette, la Luserne, les Vesses, les Lentilles, les Carotes, la Bete-rave, et les Pommes de Terre, tous comparées, aux herbes de pâturage et au foin ordinaire? — La différence de ces fourrages et leur influence sur l'engrais des bestiaux et sur la quantité et la qualité des produits du lait, peuvent-elles être déterminées par la connaissance chimique de la composition et des principes constituans de ces plantes, et quels sont ces principes? — Quelles sont, d'après le résultat d'un tel examen, les plantes les plus nourrissantes?"

Voyez Crome, dans l'Archiv für Agricultur-Chemie, publié par Hermbstaedt. Vol. IV. cah. 2.

Plusieurs expériences, faites dans les années dernières en *Europe* et en *Amérique*, par rapport à la température intérieure de la terre, paraissant indiquer une augmentation de chaleur en raison de la profondeur, on désire „une revue et un examen critique de ces expériences, afin de déterminer si l'on doit en conclure, qu'une chaleur plus forte existe au centre de la terre, ou bien, si l'augmentation de chaleur, observée dans les expériences mentionnées, peut être expliquée soit par la compression et le courant de l'air dans les mines, soit par d'autres causes? — Jusqu'à quel point ces recherches peuvent-elles suffire pour expliquer l'origine des sources chaudes et des phénomènes volcaniques, ainsi que d'autres changemens que subit la terre à sa surface?"

Voyez sur cette matière: d'Aubuisson, Traité de Geognosie, p. 424. Fourier, Ann. de Phys. et de Chim. XXVII. 136. Cordier, Mém. du Mus. d'Hist. Nat. XV. 162. Kupffer, dans les Annales de Poggendorff, XCI. 160. Edinburgh Review, No. 103. p. 49. Fox, Philos. Magaz. IX. 94.

Quoique l'efficacité des Fumigations au moyen du *Chlore*, des *Chlorures* (*Chlorites*) de *Chaux* et de *Soude*, des *Gaz acide Nitrique et Muriatique* pour désinfecter l'air, en décomposant les causes materielles de la contagion, paroisse assez solidement prouvée par les faits qui se trouvent exposés entr'autres dans le mémoire de M. le

Digitized by Google

Doct. *Stipriaan Luïsçius* (*Natuurk. Verhandel. van de Holl. Maatschappij der Wetensch.* T. XIII. p. 7.) il paroit néanmoins que l'opinion de quelques medicins distingués, tant Allemands qu'Anglois, sur l'inefficacité de ces fumigations commence à prévaloir chez quelques personnes, d'autant plus que ce moyen a paru infuffisant pour arrêter les progrès du *Cholera*. La Société demande en consequence „s'il y a des raisons suffisantes de révoquer en doute l'efficacité de ces fumigations, pour arrêter les progrés des différentes maladies contagieuses; ou bien cette efficacité est elle aussi solidement prouvée, que l'on puisse encore de nos jours se servir de ces fumigations, pour désinfecter l'air dans les salles des malades et autres pièces habitées, sans entraver la ventilation très nécessaire de l'air et sans nuire a la santé des malades, spécialement des poitrinaires? Quelles fumigations méritent enfin la préférence selon les circonstances diverses?"

M. *W. Henry*, Chimiste distingué à Manchester a publié dernièrement des expériences très intéressantes sur la faculté, que possédent des températures mediocrement élévées, d'anéantir la propriété de certaines matières contagieuses, et spécialement celles du virus de la vaccine et de la fièvre scarlatine à produire ces maladies chez des individus sains. Ces expériences méritent d'être soigneusement répetées et augmentées, pour pouvoir en tirer des conséquences pratiques certaines. La Société demande en conséquence un mémoire fondé sur des expériences faites avec tous les soins possibles par l'auteur lui-même, sur la faculté de la chaleur d'anéantir le pouvoir des matières contagieuses de se communiquer à d'autres personnes saines, et sur la maniere dont on peut se servir de cette faculté pour désinfecter les choses suspectes sans les endommager.

Philos. Magazin 1831. Nov. p. 363—369. — Erdmans Journal für technische und ökonomische Chemie. Vol. XIII. cah. 1. p. 19.

Comme il est du plus grand interêt pour le public, que tout le doute, concernant le pouvoir de la vaccine comme préservatif contre la petite vérole, non seulement pour quelque tems, mais pour toujours, disparoisse entièrement; et que l'apparition fréquente de la petite vérole, dite *modifiée*, chez ceux qui anterieurement ont été vaccinés, fait naitre effectivement ce doute chez bien des personnes, même chez quelques protecteurs de l'inoculation de la vaccine, l'on demande: 1) „D'où vient que chez les personnes, qui ont eu la petite vérole, soit naturellement ou par inoculation, la petite vérole modifiée ne se montre près que jamais: tandis qu'on l'observe très souvent, depuis quelques années, après l'inoculation de la vaccine? 2) La petite vérole modifiée fournit-elle une preuve de l'insuffisance de la vaccination, pour anéantir totalement la prédisposition à la petite vérole? — Si non: — doit on déduire alors son apparition des circonstances, qui ont eu une influence nuisible

Digitized by Google

sur le pouvoir préservatif de la vaccine dans le corps organisé vivant? 3) Sur quelles circonstances doit-on surtout faire attention dans le choix des personnes qu'on destine pour être vaccinées? — 4) En cas qu'il est d'une grande importance, qu'il soit bien decidé d'avance si l'objet, qu'on se propose de vacciner pour le préserver contre la petite vérole, a une bonne disposition pour subir cette opération, le Gouvernement, ne doit il pas veiller par des loix médicales, que cette operation n'ait jamais lieu, qu'après l'avis d'un Médécin?"

Que sait-on avec certitude des mouvements, que l'on observe dans les feuilles de plusieurs plantes, tant de ceux, qui se répètent lentement toutes les 24 heures, que de ceux, qui s'opèrent avec plus de vitesse, et moins régulièrement, comme dans *l'Hedysarum girans*, ou enfin de ceux, qui proviennent d'un contact direct ou indirect, comme dans certaines plantes dites sensibles? A quel point est-on parvenu dans l'explication plus ou moins fondée de quelques uns de ces Phénomènes? Les observations de *Dutrochet*, sur lesquelles il a basé une théorie, ont-elles été confirmées par des recherches ulterieures, ou bien ces recherches pourroient-elles les appuyer suffisamment, pour que l'on puisse considérer ces observations comme décisives?"

Voyez Cuvier, Histoire des Progrès des Sciences Naturelles. Vol. III. p. 167. sq.

Comme on a observé depuis longtems une grande différence entre la durée de la vie végétale dans les graines des plantes, dont la plûpart ne conserve pas pendant une année la propriété de pouvoir germiner, tandis que d'autres conservent cette propriété pendant plusieurs années, la Société demande „une dissertation, qui expose tout ce que l'expérience a fait voir concernant la conservation de la vie végétale dans les graines et dans les plantes en différents circonstances; et qui fait voir ensuite ce qu'on pourroit faire ou essayer pour conserver plus longtems la vie végétale dans différentes graines et autres parties des plantes; surtout à l'égard des plantes qui peuvent servir à quelque usage utile?"

Comme il paroît prouvé par l'expérience, que la différence qui existe entre les liqueurs vineuses et alcooliques, préparées de graines, de fruits et d'autres substances végétales, surtout par rapport à la propriété inébriante, ne dépend pas uniquement de la quantité d'Alcool que ces liqueurs contiennent, mais aussi d'une huile volatile ou essentielle et âcre, qu'elles renferment, on demande: „Quelles sont les liqueurs spiritueuses qui contiennent la plus grande quantité d'une telle huile essentielle? — De quelle manière celle-ci peut-elle en être separée? — Offre-t-elle quelque différence lorsqu'elle a été obtenue de différens végétaux? — Quelles en sont les propriétés et quel est son effet sur le corps humain? — Jusqu'à quel point peut-elle communiquer des propriétés nuisibles aux liqueurs spiritueuses, et de quelle manière celles-ci peuvent-elles être corrigées?"

Voyez: Hensmans, Mém. de l'Acad. de Bruxelles pour l'année, 1823. Pelletan, Journ. de Chim. Médicale 1825. Fevr. 76. 1826. p. 81. Bertillon et Guietan, Ibid. 1825. Fevr. 78. Aubergier, Ann. de Chim. et de Phys. XVI. 210. Korte, Schweigger's Journal I. 274.

(Fortsetzung folgt.)

Digitized by Google

2. *Allgemeine Versammlung der Naturforscher und Aerzte Deutschlands* 1832.

Mit Allerhöchster Genehmigung Sr. k. k. Majestät wird die *zehnte* allgemeine Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Wien Statt haben. Die Sitzungen beginnen am 18. September 1832 und werden am 26. Septbr. geschlossen. Die Herren Naturforscher und Aerzte, welche dieser Versammlung statutenmässig beizutreten gesonnen sind, werden ersucht, sich vom 12. bis 17. Septbr. Vormittags von 9 bis 11 Uhr und Nachmittags von 4 bis 6 Uhr in dem k. k. Universitätsgebäude (Beckenstrasse No. 756.) einzufinden, wo die unterzeichneten, für dieses Jahr gewählten Geschäftsführer anwesend seyn werden, um die Mitglieder einzuschreiben und sie mit den näheren Einrichtungen der Gesellschaft bekannt zu machen. Die auswärtigen Herren Mitglieder werden insbesondere gebeten, sich sogleich nach ihrer Ankunft daselbst zu melden, und zugleich ihre Aufenthaltsscheine zu empfangen, und auf Verlangen über die vorhandenen Wohnungen Auskunft zu erhalten. Wien, den 12. Juni 1832.

Joseph Freiherr von *Jacquin.*
J. J. Littrow.

Anzeigen.

Jena. Den bestehenden Einrichtungen des hiesigen pharmaceutischen Instituts gemäss, können auch zu Michaelis 1832 neue Mitglieder in diese Lehranstalt aufgenommen werden, wenn die Anmeldungen zur Theilnahme an derselben hinlänglich zeitig geschehen. Aus dem Lehrplane vom Jahre 1828 und aus dem Berichte über die seitherige Wirksamkeit des Instituts in *Brandes* Archiv B. 28. ist die Einrichtung desselben hinlänglich bekannt; jedoch wird auch jede gewünschte nähere Auskunft von dem Unterzeichneten auf geeignete Anfragen ertheilt.

Jena, im Juni 1832. Professor Dr. *Wackenroder.*

Das pharmaceutische Institut zu Halle betreffend.

Zu dem Michaëlis beginnenden neuen Cursus werden Meldungen spätestens bis Ende Juli erwartet, und zwar um so zeitiger, je geringer die Zahl der Stellen ist, welche mit Ende dieses Semesters werden erledigt werden. Durch die Einrichtung eines neuen, bequemen und netten Laboratoriums, so wie einiger heller und freundlicher Arbeits- und Studienzimmer im neuen Locale der Anstalt, ist dieselbe übrigens jetzt in den Stand gesetzt, ihre Zwecke noch leichter und vollständiger zu erreichen.

Halle, am 1. Juni 1832.

Professor Dr. *Fr. W. Schweigger-Seidel,*
als Dirigent genannter Anstalt.

Digitized by Google

Zur Elektricitätslehre.

Ueber eine verkannte Eigenschaft der gebundenen Elektricität,

von

G. S. Ohm.

Vor einiger Zeit ist in diesen Jahrbüchern (1831. B. I. S. 393) ein sehr interessanter Aufsatz: „*Ueber den elektrischen Zustand eines isolirten Leiters, welcher der vertheilenden Wirkung eines elektrisirten Körpers unterworfen ist,* vom Prof. *C. H. Pfaff* in Kiel" erschienen. Darin wird, im Gegensatze zu der Art und Weise, wie gewöhnlich das Verhalten eines isolirten Leiters, der unter dem Einfluss eines elektrisirten Körpers steht, beschrieben wird, nachgewiesen:

1) Dass *in passenden Gläsern eingeschlossene* Goldblatt-, Strohhalm-, oder Hollundermarkkugel-Elektrometer, deren Knöpfe entweder unmittelbar, oder durch kurze Messingdrähte mit dem isolirten Leiter, in welchem die Vertheilung vor sich geht, in Berührung gebracht werden, stets mit derjenigen Elektricität auseinander gehen, durch welche der elektrisirte Körper die Vertheilung bewirkt, wobei es keinen Unterschied macht, ob die Elektrometer in Berührung mit dem durch Vertheilung elektrisirten Leiter bleiben, oder ausser Verbindung mit demselben gesetzt werden, in welchem letztern Falle sie wenigstens für die ersten Augenblicke ihre elektrische Spannung beibehalten.

2) Dass die Stärke dieser elektrischen Spannungen bei

Digitized by Google

gleicher Intensität des ursprünglich elektrisch geladenen Leiters von der Entfernung und dem Winkel abhängt, unter welchem die Elektricität ihre Wirkung ausübt.

3) Bei ableitender Berührung des zuvor isolirten Leiters, in welchem die Vertheilung Statt gefunden hat, fallen alle Elektrometer augenblicklich zusammen und bleiben auch in diesem Zustande nach Aufhebung der ableitenden Berührung. Entfernt man aber alsdann den isolirten Leiter aus dem Wirkungskreise des ursprünglich elektrisirten Körpers, so gehen alle Elektrometer abermals auseinander, aber mit der entgegengesetzten Elektricität von derjenigen, mit welcher sie vorher divergirt hatten, mit derjenigen nämlich, die vollkommen latent gewesen war, und nunmehr frei wird.

4) Nie hat dagegen der Urheber dieser Versuche beobachten können, dass ein, mit einer gewissen Elektricität versehenes, Korkkügelchen von der einen Hälfte des Leiters angezogen, und von der andern Hälfte abgestossen werde; vielmehr fand er an der ganzen Ausdehnung des isolirten Leiters gleichmässig entweder Anziehung oder Abstossung nach Beschaffenheit der Elektricität, womit das Korkkügelchen geladen war, und derjenigen des ursprünglich elektrisirten Körpers, von welchem die vertheilende Wirkung ausging. Es gilt nämlich, *Pfaff's* Beobachtungen gemäss, allgemein das Gesetz, dass wenn das Korkkügelchen die gleichartige Elektricität mit derjenigen des Körpers hat, von welchem die vertheilende Wirkung ausgeht, an allen Puncten des isolirten Leiters Abstossung, im entgegengesetzten Fall aber Anziehung Statt findet.

5) „Schon durch eine blose Anwendung der allgemein anerkannten Principien der Elektricitätslehre," heisst es daselbst S. 398., „wird sich nachweisen lassen, dass die gewöhnliche Darstellung der Wirkungsweise eines isolirten, durch Vertheilung elektrisirten Leiters unrichtig ist, und dass sie nicht mit den wirklichen Thatsachen übereinstimmen könne." „Es ist nämlich einleuchtend, dass wenn die Elektricität eines positiv elektrisirten Leiters das natürliche elektrische Gleichgewicht eines andern isolirten Leiters

Digitized by Google

durch vertheilende Wirkung stört, und die Verbindung seiner negativen Elektricität mit der positiven, womit sie ein relatives 0 dargestellt hatte, aufhebt, die getrennte negative Elektricität in keinen freiern Zustand übergehen kann, als derjenige war, in welchem sie sich vorher befand. War also die negative Elektricität vorher durch ihren Gegensatz zum elektrischen 0 vollkommen gebunden, so muss sie es auch nach der nun eingetretenen Trennung von ihrem $+E$, und wo möglich noch mehr seyn; denn da die positive Elektricität des ursprünglich elektrisch geladenen Körpers A die Verbindung, in welcher sich das $-E$ des isolirten, im natürlichen Zustande befindlichen Leiters B mit seinem $+E$ befand, aufzuheben im Stande ist, so muss das $+E$ des A offenbar noch stärker auf das $-E$ des Leiters B wirken, dasselbe noch stärker anziehen, als jenes $-E$ von seinem $+E$, mit welchem es zu 0 neutralisirt war, angezogen und zurückgehalten wird. Da nun alle Bindung, alles Latentseyn und Latentwerden einer Art von Elektricität lediglich von der Anziehung durch seinen Gegensatz abhängt, und im Verhältnisse der Grösse dieser Anziehung steht, so muss, vermöge der stärkern Anziehung von Seiten des $+E$ von A, diese Bindung, dieses Latentwerden des $-E$ in B noch in höherm Grad als zuvor Statt finden. Es kann also in dem, dem ursprünglich elektrisch geladenen Körper A zugekehrten, Ende des Leiters B unmöglich freie, negative Elektricität sich befinden, sondern alle negative Elektricität, die dahin gezogen und daselbst angehäuft ist, muss vollkommen gebunden seyn, und Leinfäden, Strohhälmchen u. dergl., die mit diesem Ende verbunden sind, können entweder gar nicht divergiren, oder wenn sie Divergenz zeigen, so kann dieselbe nur von derselben Art von Elektricität abhangen, mit welcher die Strohhälmchen, Leinfäden u. s. w. an dem entgegengesetzten Ende divergiren, und welche die gleichnamige mit derjenigen ist, durch welche der ursprünglich elektrisch geladene Körper vertheilend wirkt."

Diese Beobachtungen und Betrachtungen eines um die

Digitized by Google

Elektricitätslehre so verdienten Mannes fesselten meine Aufmerksamkeit in hohem Grade, da ich selber schon vor vielen Jahren mit den besprochenen Erscheinungen mich beschäftigt und wiederholt gefunden hatte, dass sie so nicht erfolgen, wie sie in unseren geachtetesten Lehrbüchern beschrieben werden; auch hatte ich mich stellenweise überzeugt, dass sie so nicht erfolgen können, da in jenen Beschreibungen grösstentheils der vertheilende Körper als gar nicht vorhanden angenommen, oder doch nur in mittelbarer Beziehung aufgeführt wird. Ungefähr um dieselbe Zeit fielen mir *de Luc's „neue Ideen über die Meteorologie"* in die Hände, in denen das dritte Kapitel der zweiten Abtheilung von dem elektrischen Fluidum handelt, das ich, gereizt durch die kurz zuvor gemachte Erfahrung, mit ungewöhnlich hohem Interesse durchlas. Ich wurde davon sehr angezogen, und der 5te und 7te Abschnitt des genannten Kapitels schien mir damals über die Natur des vertheilten Leiters allen Aufschluss zu geben, den ich bis dahin noch vermisst hatte. Seitdem war ich gewohnt, diese Arbeit *de Luc's* für ein Meisterstück der Experimentirkunst zu halten, und ihre Resultate für unbestritten anzunehmen. Es nahm mich freilich Wunder, dass diese Resultate in unsern Lehrbüchern nicht nach Verdienst benützt erscheinen; allein ich schob die Schuld davon auf die von *de Luc*, in Folge seiner besondern Vorstellungsweise über die Natur des elektrischen Fluidums, gebrauchte, unserer heutigen Ausdrucksweise so wenig zusagende, Sprache, wodurch das richtige Erfassen seiner Sätze erschwert und Missverständnisse gar leicht herbeigeführt werden. *Pfaff's* angezeigte Abhandlung schreckte mich indessen aus meiner bisherigen Sicherheit mit einem Mal auf, indem die hier vorkommenden Ergebnisse mit denen *de Luc's* nicht überall zusammenfallen. Zwischen die verschiedenartigen und zum Theile selbst einander geradezu widersprechenden Urtheile zweier Männer geworfen, deren Autoritäten beide vom ersten Range sind, blieb mir nichts anders übrig, als an die höchste Instanz, unser aller Autorität, an die Natur zu appelliren, und ich trage kein Bedenken, den Erfolg mei-

Digitized by Google

ner Versuche öffentlich mitzutheilen, indem es sich hier um die Sicherstellung eines angefochtenen, für die gesammte Elektricitätslehre so wichtigen, Fundamentalsatzes handelt.

Zunächst kam es mir darauf an, die Stelle aufzufinden, von wo aus die Ansichten der beiden genannten Experimentatoren von einander abweichen. Die oben unter 1) 2) und 3) angezeigten Erscheinungen hat im Wesentlichen auch *de Luc* beobachtet *), und die unter 4) aufgestellte Wahrnehmung rückt ziemlich nah an eine Bemerkung, welche *de Luc* in einer spätern Stelle mittheilt **). Die eigentliche Divergenz zwischen beiden Naturforschern spricht sich erst in dem, was oben unter 5) steht, recht deutlich aus. Hier erklärt sich *Pfaff* entschieden dafür, dass die in dem isolirten Leiter geweckte, und durch den vertheilenden Körper gebundene Elektricität während ihres Latentseyns zugleich auch die Fähigkeit verloren habe, anziehend oder abstossend auf einen dritten elektrisirten Körper einzuwirken, während *de Luc* folgendermassen sich äussert ***): „Ich glaube also bewiesen zu haben, dass die *positiven* und *negativen* Zustände, deren verschiedene Verbindungen die merkbaren Umstände abgeben, womit die *elektrischen Bewegungen* verknüpft sind, nur die *Dichtigkeit des elektrischen Fluidums*, und nicht seine *ausdehnende Kraft* betreffen. Und weil die *Dichtigkeit* dieses *Fluidums* auf die *Menge* seiner *elektrischen Materie* ankommt, so wie die *Dichtigkeit* der *Wasserdünste* auf die Menge des *Wassers*, so glaube ich endlich aus allen diesen Versuchen schliessen zu können: dass allein der *elektrischen Materie* die *elektrischen Bewegungen* zugeschrieben werden können." Nach *de Luc's* Redeweise sagt dieser Satz aber nichts anders, als dass die elektrischen Anziehungen und Abstossungen der Körper unter sich lediglich von der Menge in ihnen enthaltenen elektrischen Materie abhänge, wobei er noch ausdrücklich hervorhebt, dass jene

*) *Neue Ideen über die Meteorologie*, deutsche Uebersetzung, §. 336—342, in Verbindung mit §. 329.

**) a. a. O. §. 356.

***) a. a. O. §. 372.

Digitized by Google

Bewegungen in völlig gleicher Weise geschehen, diese elektrische Materie mag im freien oder im gebundenen Zustand in den Körpern sich vorfinden. Man sieht hieraus, dass an dieser Stelle beide Beobachter ganz entgegengesetzter Meinung sind; daher sind auch nach *de Luc* alle obigen unter 1) bis 3) aufgestellten Wahrnehmungen nur bedingt wahr, nämlich nur so lange, als die beweglichen Theile der Elektrometer weit genug aus der Wirkungssphäre des vertheilten und des vertheilenden Körpers entfernt stehen. Es ist nicht zu läugnen, dass in diesem Puncte *de Luc* in Vergleich mit *Pfaff* im Vortheile zu stehen scheint, indem ersterer seine Behauptung aus Versuchen hergeleitet hat, während letzterer die seinige aus allgemeinen Betrachtungen herholt, die nicht immer gegen jede Einwendung gesichert dastehen; eine blose Hinweisung auf *de Luc's* Arbeit kann jedoch die Frage, um die es sich hier handelt, nicht entscheiden, indem gegen die Beweiskraft von *de Luc's* hierher gehörigen Versuchen nicht unmotivirte Zweifel erhoben worden sind. Es hat für den an die Quellen zurückgehenden Naturforscher etwas Anziehendes, zu sehen, wie sich in unseren Tagen ungefähr dieselbe Verschiedenheit der Ansichten wieder geltend gemacht hat, die schon früher zwischen Lord *Mahon* und *Volta* eingetreten war, und die zu heben *de Luc* gerade einen Theil seiner Versuche unternommen hat.

Der Hauptversuch, auf welchen *de Luc* seine Ansicht gründet *), ist in der neuen Bearbeitung von *Gehler's physikalischem Wörterbuch* (B. III. E. S. 362) hervorgehoben und kritisch beleuchtet, wie folgt: „Mit einer auf einem isolirenden Fusse vertical aufgerichteten metallenen Scheibe *B* von etwa 8 Zoll Durchmesser befinden sich an ihrer vordern und hintern Fläche zwei Paar Elektrometer verbunden, deren Kugeln von hohlem Metallblech von etwa 2″ Durchmesser **) von isolirenden Armen getragen

*) a. a. O. §. und ff.

**) Nach *de Luc's* §. 362. scheint der Durchmesser dieser Kugeln noch bedeutend unter einem Zolle gewesen zu seyn, was jedoch in der Hauptsache nichts ändert.

Digitized by Google

werden, die sie in der Höhe des Mittelpunctes der Scheibe halten, an Trägern in einer mit der Ebene der Scheibe parallelen Ebene frei beweglich, die vorderen überdiess noch durch lackirte Glasstäbchen, von denen sie getragen werden, isolirt, aber mit der vordern Fläche der Scheibe *B* in unmittelbarer leichter Berührung *), die hinteren an Strohhälmchen aufgehängt, in einer geringen Entfernung von der hintern Fläche der Scheibe, aber durch einen Metalldraht mit dem obern Rande der Scheibe verbunden. Nähert man nun der Scheibe *B*, die sich mit ihren zwei Paar Elektrometern im natürlichen Zustande befindet, eine gleichfalls isolirte Scheibe *A* in gleicher Höhe der Mittelpuncte in paralleler Richtung mit *B*, welche stark positiv elektrisirt ist, so divergiren die beiden Paar Kugeln, und zwar, nach *de Luc's* Behauptung, die vorderen mit negativer, die hinteren mit positiver Elektricität. Berührt man die vorderen Kugeln, so geben sie einen eben so starken Funken als jeder andere Theil ihrer Gruppe (nämlich der Scheibe *B* mit ihren Elektrometern), und zwar divergiren sie alsdann noch mehr, weil sie negativer geworden sind, und sie fahren fort zu divergiren, ob man sie gleich in Verbindung mit dem Erdboden durch kleine leitende Drähte setzt, die ihre Bewegung nicht hindern. In dem Augenblicke, dass man den Funken aus den vorderen Kugeln, oder aus jedem andern Theile der Gruppe, nimmt, fallen die hinteren Kugeln zusammen, und divergiren von Neuem, weil sodann die Gruppe negativ geworden ist. In diesem Augenblick ist die ausdehnende Kraft der elektrischen Flüssigkeit aller Theile der Gruppe auf einerlei Grade mit der des elektrischen Fluidums im Boden, denn welchen Theil der Gruppe man auch berührt, wird in seinem Zustande nichts geän-

*) Es ist nicht unwesentlich zu bemerken, wie sich hier *de Luc* alle Mühe gibt, dieses vordere Elektrometer in grösste Nähe zu dem die Vertheilung bewirkenden Körper zu bringen, und zu dem Ende sogar die Arme der Kugeln nicht leitend macht, um so das ganze Elektrometer ganz und gar auf seine beiden Kugeln zu reduciren, wie sehr er also diesen Umstand wesentlich für das Gelingen seines Versuchen hält.

Digitized by Google

dert. Inzwischen divergiren die beiden Paare Kugeln, weil die gesammte Dichtigkeit des Fluidums der Gruppe geringer ist, als die des elektrischen Fluidums des Bodens und umgebenden Mittels und eines divergirt mehr als das andere, weil dieser Unterschied der Dichtigkeit bei dem einen grösser ist, als bei dem andern." „Hier verwechselt aber *de Luc*" (heisst es weiter an dem angezeigten Orte) „zwei Wirkungen, die ganz verschiedene Ursachen haben. Das vordere Paar Kugeln divergirt offenbar durch die unmittelbare Wirkung der Scheibe *A*, die mit ihren ausgebreiteten Seitentheilen ein Uebergewicht über die Mitte, welcher die Kugeln gegenüber stehen, ausübt, und also die Kugeln so weit von einander entfernt, bis die Anziehungen nach allen Seiten hin im Gleichgewichte mit einander stehen. Eben darum hat es nichts Auffallendes, dass diese Divergenz auch noch fortdauert, wenn diese Kugeln durch leitende Fäden mit dem Erdboden in Verbindung gesetzt werden, während es mit allen Versuchen in directem Widerspruche steht, dass die Divergenz zweier gleichnamig elektrischer, und zunächst nur durch ihre eigene Elektricität aus einander gehaltener Körper fortdaure, wenn eine Verbindung zwischen ihnen und dem Erdboden eingeleitet wird. Auch streitet es mit allen anerkannten elektrischen Erfahrungen, dass die Körper, die bereits negativ elektrisch sind, wenn ihnen ein mit dem Erdboden verbundener Leiter genähert wird, durch den zwischen ihnen überschlagenden Funken noch negativer werden sollten, wie *de Luc* von dem vordern Paare von Kugeln voraussetzt. Es findet hier allen Versuchen zu Folge keine andere Wechselwirkung statt, als eine Verminderung des negativen Zustandes durch einen positiven Funken. Allerdings geben die Kugeln in jenem Versuch einen Funken, weil sie mit der ganzen Gruppe in leitender Verbindung stehen, die sich an jedem Puncte der von der positiven Scheibe *A* frei gemachten und in Spannung versetzten positiven Elektricität zu entledigen sucht; und da die vorderen Kugeln zugleich die mehr nach ihrer äussern Seite zurückgetriebene positive Elektricität, welche der Anziehung von den Seitentheilen der Scheibe *A* ent-

Digitized by Google

gegen wirkte, in diesem Funken mit verlieren, so können sie dann von jenen Seitentheilen noch etwas mehr nach Aussen gezogen werden, d. h. ihre Divergenz muss etwas zunehmen. Dass die hinteren Kugeln im Augenblicke, da die Gruppe berührt wird, zusammenfallen, ist eine nothwendige Folge der Entziehung (oder Ausgleichung) ihrer positiven Elektricität, durch welche sie vorher divergirten; dass sie aber dann nachher wieder, wenn gleich schwächer als die vorderen Kugeln, divergiren, ist abermals blos eine Wirkung der Anziehungskraft der positiven Scheibe *A*, welche gleichfalls wegen der grössern Ausbreitung ihrer Seitentheile diese Kugeln etwas seitwärts ziehen muss, aber freilich in geringerm Grad, als das vordere Paar, weil ihre Wirkung aus grösserer Entfernung auf sie ausgeübt wird. So sind also alle Modificationen dieser Bewegungen aus der von uns oben entwickelten Theorie vollkommen begreiflich, und man hat nicht zu jenen ausserordentlichen Annahmen seine Zuflucht zu nehmen, die mit allen Versuchen im Widerspruche stehen, dass Körper, welche durch eigene Elektricität divergiren, diese Divergenz auch noch behaupten, wenn sie gleich mit dem Erdboden in leitende Verbindung gesetzt werden."

Gibt man zu, dass die Scheibe *A* die Elektrometerkugeln vorzugsweise nach der Seite, auf welcher sie sich ursprünglich befinden, noch weiter fortzuziehen im Stande ist, so fehlt es der vorstehenden Beleuchtung des *de Luc*'schen Versuches nirgends an innerer Wahrheit; allein diese Voraussetzung selber scheint sich mit den mathematischen Gesetzen der Elektricitätslehre nicht wohl vertragen zu können, wiewohl auf der andern Seite auch nicht zu verkennen ist, dass die Bedingungen in vorstehendem Versuche viel zu verwickelt sind, als dass es der Rechnung so leicht werden sollte, sich geltend zu machen. Es blieb mir daher zur Aufhellung dieses Gegenstandes kein besseres Mittel übrig, als unmittelbar zu dem Versuche meine Zuflucht zu nehmen.

Ich liess mir mehrere unter sich möglichst gleiche Cylinder aus dünnem Messingbleche verfertigen, die an ihren

Digitized by Google

beiden Enden in Kugeln von grösserm Durchmesser ausliefen. Zwei dieser mit Inbegriff der beiden Kugeln $3\frac{1}{2}$ Zoll langen Leiter, die ich *A* und *B* nennen werde, befestigte ich in horizontaler Lage auf isolirenden, in hölzernen Füssen ruhenden Glasröhren, und an einen dritten dieser Leiter *C* kittete ich mit Gummilack eine rechtwinklich gebogene Glasröhre so an eine seiner Kugeln, dass der von dieser Stelle auslaufende kurze Schenkel der Glasröhre senkrecht auf der Axe des Cylinders stand, der andere Schenkel aber in der Richtung der Verlängerung dieser Axe parallel mit ihr fortlief; der angekitteten Stelle diametral gegenüber befestigte ich auf derselben Kugel einen Seidenfaden, mit dessen Hülfe ich den so hergerichteten Leiter *C* an einem hinreichend grossen gläsernen Arme, der die Gestalt eines rechten Winkels hatte und von einem hölzernen Fusse getragen wurde, so aufhing, dass der messingene Cylinder durch ein an seiner angekitteten Glasröhre angebrachtes, nichtleitendes Gegengewicht stets in horizontaler Lage erhalten wurde *). Um die Stellung dieses beweglichen Cylinders *C* ganz in meine Gewalt zu bekommen, hatte ich am Ende seines gläsernen Trägers ein Stück Kork befestigt, durch welches in verticaler Richtung ein Stück Draht gedrängt ging, an dessen unterm, zu einer Oese gebogenen, Ende ich den Seidenfaden befestigte, so dass ich mittelst dieses, an seinem obern Ende hackenförmig gebogenen Drahtes den aufgehängten Cylinder nach Willkür niedriger und höher stellen, und zugleich in jedes beliebige Azimuth bringen konnte. Mit diesen sehr einfachen Vorrichtungen und einer ausgedienten Eau de Cologneflasche versehen, stellte ich nun folgende Versuche an.

I. Ich stellte den an seinem Träger aufgehängten Leiter *C*, welcher durch diesen Träger und den Seidenfaden vollständig isolirt war, auf den Tisch, und gab ihm mit

*) Diess bewirkte ich sehr bequem dadurch, dass ich über jene angekittete Thermometerröhre ein Stück einer Barometerröhre von nahehin gleicher innerer Weiter steckte, durch deren Verschieben die genaue Stellung des Leiters *C* leicht und sicher erzielt werden konnte.

Digitized by Google

Hülfe des durch Kork gesteckten Drahtes eine solche Stellung, dass er mit den neben ihm hingestellten Leitern *A* und *B* völlig einerlei Höhe annahm, so dass also die Axen aller dieser Leiter stets in eine und dieselbe Horizontalebene fielen. Für sich machte dieser Leiter *C*, vermöge der geringen Elasticität des Seidenfadens, an welchem er aufgehängt war, äusserst langsame, durch geringe Luftströmungen leicht abzuändernde Schwingungen um die Richtung seines natürlichen Gleichgewichts, und durch vorsichtige Drehung des durch den Kork gesteckten Drahtes machte ich diese Richtung mit einer auf dem Tische gezogenen Linie zusammenfallen. Nachdem dieses geschehen war, nahm ich den auf seiner Glasröhre festgekitteten und durch sie isolirten Leiter *A*, theilte ihm mittelst der geriebenen Eau de Cologneflasche positive oder negative Elektricität mit *), und näherte ihn in derjenigen Verticalebene, welche durch die auf den Tisch gezogene Richtungslinie ging, allmälig dem beweglichen Leiter *C* von derjenigen Seite, nach welcher sein metallener Arm hinspielte, jedoch nie bis zur Schlagweite. In dem Masse als der Leiter *A* dem Leiter *C* näher rückte, wurden die Schwingungen dieses letztern zunehmend schneller, erstreckten sich aber fortwährend zu beiden Seiten der auf den Tisch gezogenen Richtungslinie auf gleiche Weite. Als auf solche Weise der Leiter *A* dem *C* bis auf einen oder zwei Zolle genähert worden war und die Schwingungen des letztern bestimmt und kräftig sich zeigten, nahm ich den auf seiner Glasröhre isolirten Leiter *B*, der unelektrisch blieb, und näherte ihn langsam von der Seite dem Leiter *C*, so dass seine Axe stets mit der Rich-

*) Es hält nicht so leicht, Leitern von so beträchtlicher Ausdehnung als die obigen sind, mittelst der geriebenen Glasröhre Elektricität von beträchtlicher Stärke durch unmittelbare Mittheilung beizubringen; man macht sie aber leicht bis zum Funkengeben elektrisch; wenn man zwei solche isolirte Leiter *A* in einer geraden Linie einander unmittelbar berühren lässt und sie dann, während die geriebene Glasröhre vertheilend auf sie einwirkt, aus einander rückt, der eine zeigt sich stark positiv, der andere eben so stark negativ elektrisch.

Digitized by Google

tungslinie parallel sich erhielt, und der Mittelpunct seiner, von dem Leiter *A* abgewandten, Kugel immer in einer und derselben Ebene blieb, die durch den Seidenfaden ging und senkrecht auf der Richtungslinie stand. Diese Annäherung setzte ich so lange fort, bis die von dem Leiter *A* abgewandten Kugeln der beiden Leiter *B* und *C* sich einander fast berührten. Während diess geschah, ging die bewegliche Kugel des Leiters *C* nach der entgegengesetzten Seite ab, und machte hier, ohne dabei je wieder bis in die auf den Tisch gezogene Richtungslinie zurück zu kehren, Schwingungen, welche sich nach beiden Seiten einer Linie, die mit der auf den Tisch gezogenen Richtungslinie einen nach Umständen grössern oder kleinern Winkel bildete, in gleicher Weite erstreckten. Es hielt nicht schwer die Umstände so anzuordnen, dass dieser Winkel 20 Grade und darüber betrug. Zieht man jetzt den Leiter *B* wieder auf dieselbe Weise zurück, wie er angenähert worden ist, so kehrt der Leiter *C* augenblicklich wieder in seine ursprüngliche Richtung zurück.

II. Brachte ich, während der Leiter *B* noch dicht neben dem Leiter *C* stand, diese beiden Leiter an irgend einer Stelle auf einen Augenblick mit dem Erdboden in leitende Verbindung, so ging nachher der Leiter *C* nicht nur nicht zurück, sondern der Winkel, unter welchem er, gegen die Richtungslinie geneigt, einspielte, nahm, wiewohl nur unbedeutend, noch zu. Wenn ich jetzt den Leiter *A* isolirt und stets in derselben geraden Linie bleibend zurückzog, so nahm in dem Masse die Divergenz der beiden Leiter *B* und *C* fortwährend zu und zeigte sich am grössten, nachdem der Leiter *A* in solche Ferne gekommen war, dass seine Wirkung auf die beiden anderen Leiter als völlig erloschen angesehen werden konnte. Auch hier kehrt der Leiter *C* augenblicklich in seine ursprüngliche Richtung zurück, wenn der Leiter *B* in Gegenwart des Leiters *A* zurückgezogen wird.

III. Um das Charakteristische dieser Erscheinungen noch mehr in die Augen springen zu machen, nahm ich den Leiter *B* von der Glasröhre, auf welche er durch Gum-

Digitized by Google

milack gekittet war, ab, und setzte ihn in gleicher Höhe auf einen starken Messingdraht, mit welchem er metallisch zusammenhing, und der selber wieder durch einen dünnen Draht mit dem Erdboden in Verbindung gesetzt wurde. Eben so setzte ich an die Stelle des Seidenfadens am Leiter *C* ein Stück vom feinsten Goldlahn, das am einen Ende mit dem Leiter metallisch zusammenhing und am andern Ende um die Oese an dem durch den Kork gesteckten Draht einige Male herum gewunden und dann oberhalb der Oese mit ein wenig Wachs an den Draht befestigt wurde, während von dem abgekehrten, hackenförmigen Ende dieses Drahtes ein dünner Messingdraht an dem rechtwinklich gebogenen gläsernen Träger fortgeführt und von dessen hölzernem Fusse weiter bis auf den Erdboden hinab ragend angebracht worden war. Nachdem ich mich vorläufig noch besonders davon überzeugt hatte, dass die so veränderten beiden Leiter *B* und *C* nicht die geringste Spur von freier Elektricität, auch nicht auf einen Augenblick zurück zu halten im Stande waren, wiederholte ich mit ihnen den Versuch I. ganz in der dortigen Weise und erhielt vollkommen dasselbe Resultat, nur mit dem Unterschiede, dass die Abweichung des Leiters *C* aus seiner natürlichen Richtung gleich von vorn herein die grösstmögliche wurde und hier nicht mehr wie in II. durch ableitende Berührung der Leiter *B* und *C* noch verstärkt werden konnte. Es macht einen wegen der Ungewöhnlichkeit der Erscheinung ganz eigenen Eindruck, zu sehen, wie zwei mit dem Erdboden in möglichst gute Ableitung gebrachte Leiter unter dem Einfluss eines dritten abstossend auf einander einwirken, und nur höchst langsam, in dem Mass als sich die in dem isolirten dritten Leiter angehäufte Elektricität in die Luft zerstreut, einander wieder näher rücken.

Die vorliegenden Versuche setzen, wie ich glaube, den Satz *de Luc's, dass die in Körpern gebundenen Elektricitäten, eben so gut wie die freien, anziehend und abstossend auf einander einwirken*, ausser allen Zweifel; denn wenn man auch die Erscheinungen in I. aus der nach den hinteren Kugeln der Leiter zurückgedrängten freien

Digitized by Google

Elektricität erklären wollte, so wird eine solche Erklärung jedenfalls doch durch die unter II. und noch augenscheinlicher durch die unter III. beschriebenen Wirkungsweisen zurückgewiesen, und das in der oben mitgetheilten kritischen Beleuchtung des *de Luc*'schen Versuchs ergriffene Auskunftsmittel einer Seitenanziehung des Leiters *C* durch den Leiter *A* ist auf die in meinen Versuchen den Leitern gegebenen Formen durchaus nicht mehr anwendbar. *Die Elektricität verliert durch den Bindungsact zwar ihre ausdehnende Kraft, ihr Propagationsvermögen, aber sie büsst nicht auch damit zugleich ihre übrigen Eigenschaften ein; obgleich durch äussere Gewalt zu eigener Bewegungslosigkeit verurtheilt, behält die gebundene Elektricität doch noch ihren ganzen Einfluss, andere Körper zur Bewegung zu bestimmen.*

Ich halte es für überflüssig, von dem unendlichen Wechsel der Erscheinungen zu reden, wenn man jene Leiter in andere relative Stellungen zu einander bringt, dadurch, dass man einem Theil derselben eine umgekehrte Stellung, oder auch nur eine weniger veränderte Richtung gibt, oder dadurch, dass man mehrere Paare Leiter, wie *B* und *C* sind, mit einander in Verbindung bringt. Man wird so schon die Zweckmässigkeit dieser Leiter zur Erforschung aller Einzelnheiten hinsichtlich der Natur elektrischer Wirkungskreise leicht voraussehen können; aber ein Paar dieser Umstände darf ich nicht verschweigen, da sie zur richtigen Beurtheilung der obigen Versuche beitragen werden. Steht der Leiter *A* während des Versuchs in I. oder III. dem Leiter *C* bis auf einen oder einen halben Zoll nahe, so sind die Schwingungen des Leiters *C* in der Regel sehr kräftig; zieht man jetzt den Leiter *A* in der Richtungslinie zurück, so nimmt die Schnelligkeit der Schwingungen in demselben Mass ab, zugleich aber nimmt die Seitenbewegung des Leiters *C* fortwährend zu, und erreicht in einer gewissen Entfernung des Leiters *A* einen grössten Werth, der dann, wenn man den Leiter *A* noch weiter zurückzieht, allmälig wieder abnimmt, bis zuletzt alle Seitenbewegung des Leiters *C* verschwunden, oder manchmal,

Digitized by Google

wenn der Versuch wie in I. angestellt wird, auf eine constante sehr geringe Grösse, die von der Zerstreuung der freien Elektricität im Leiter *C* herrührt, gesunken ist. Offenbar hat diese Erscheinung darin ihren Grund, dass der Winkel, unter welchem sich der Leiter *C* einstellt, nicht allein durch die aus dem Leiter *B* hervorgehende abstossende Kraft, sondern zugleich auch durch die von *A* auf *C* gerichtete Anziehung bedingt wird; es giebt daher eine gewisse Entfernung des Leiters *A*, wo die aus diesen beiden Kräften hervorgehende Mittelkraft mit der Richtungslinie einen grössten Winkel bildet. Aus demselben Grunde geschieht es, dass wenn man den Leiter *A* so im Halbkreise herumführt, als wenn er mit dem Puncte, den der Mittelpunct der vordern Kugel des Leiters *C* in seinem natürlichen Gleichgewichtszustand einnimmt, fest vereinigt wäre, die Seitenabweichung des Leiters *C* fortwährend zunimmt, so lange der Leiter *A* in der Drehung *nach derselben Seite* weiter fortrückt; dagegen vermindert eine Drehung des Leiters *A nach der entgegengesetzten Seite* die Seitenbewegung immer mehr und mehr und hebt sie ganz auf, wenn der Leiter *A* auf der Seite des Leiters *B* unter einem rechten Winkel mit dessen Axe steht.

In der oben mitgetheilten Beleuchtung des *de Luc*'schen Versuches wird gesagt, dass es mit allen anerkannten elektrischen Erfahrungen streite, dass Körper, die bereits negativ elektrisch sind, wenn ihnen ein mit dem Erdboden verbundener Leiter genähert wird, durch den zwischen ihnen überschlagenden Funken noch negativer werden sollten, wie *de Luc* von dem vordern Paare von Kugeln voraussetzt; irre ich aber nicht, so tritt diese Erscheinung mit folgender andern sehr bekannten in eine und dieselbe Klasse. Nähert man einem, an einem Seidenfaden aufgehängten und im natürlichen Zustande befindlichen, Korkkügelchen eine geriebene Siegellackstange, so wird es davon angezogen und, nachdem es aus der Stange eine hinreichende Menge Elektricität in sich aufgenommen hat, wieder abgestossen; verfolgt man nun das Korkkügelchen mit der Siegellackstange, so flieht jenes stets vor dieser her und sucht

Digitized by Google

ihr auf alle Weise auszuweichen; treibt man es aber sehr in die Enge, so dass es sein eigenes Gewicht nicht mehr zu überwinden und auch nicht nach der Seite auszuweichen im Stand ist, so wendet es sich plötzlich mit beschleunigter Bewegung gegen die Stange, nimmt einen neuen Antheil von negativer Elektricität in sich auf, und wird gleich darauf mit vermehrter Heftigkeit wieder von der Stange abgestossen. In der That, stellt man obige Versuche so an, dass dem wie in I. isolirten Leiter *C* der wie in III. unisolirte Leiter *B*, oder dem wie in III. unisolirten Leiter *C* der wie in I. isolirte Leiter *B* genähert wird, so wird in beiden Fällen der Leiter *C* durch den Leiter *B*, wie immer, auf die Seite getrieben, bringt man aber ein nicht leitendes Hinderniss an, damit der Leiter *C* nach jener Seite sich nicht mehr bewegen kann, und nähert man ihm jetzt den Leiter *B* behutsam stets mehr und mehr, so kommt man zuletzt auf einen Punct, wo der Leiter *C* auf einmal von dem Leiter *B* in beschleunigender Weise angezogen, unmittelbar nachher jedoch, und zwar noch stärker als zuvor, wieder abgestossen wird, und in jedem dieser beiden Fälle wird der isolirte Leiter eine Abnahme seiner, durch die Vertheilung frei gemachten Elektricität erlitten haben. Dieser mehrmalige Wechsel von Wirkungen, die aus sich gleich bleibenden Ursachen hervorzugehen scheinen, giebt eine durch nichts zu besiegende Beweglichkeit und fortdauernde Umgestaltung selbst derjenigen elektrischen Zustände deutlich zu erkennen, die beim ersten Anblick in gewisser Weise starr geworden zu seyn scheinen. Bei den elektrischen Erscheinungen gibt es, wie stets bei Kräften, die nicht den Charakter eines Widerstandes in sich tragen, kein anderes Gleichgewicht als ein momentanes, das durch den Hinzutritt der geringsten neuen Kraft aufgehoben und in ein anderes abgeändert wird. Selbst die gebundene Elektricität, deren Expansivkraft durch die bindende vernichtet worden ist, die darum regungslos erscheint, kehrt bei dem geringsten äussern Reiz ins Leben zurück, und giebt es durch Bewegung zu erkennen. Wenn z. B. ein isolirter, im natürlichen Zustande befindlicher Leiter *C* durch den

Digitized by Google

Einfluss eines elektrisirten Körpers *A* eine Vertheilung erlitten hat, wodurch in *C* die der vertheilenden gleichartige Elektricität in die von *A* entfernteren Theile getrieben und hier frei wird, die entgegengesetzte hingegen in die Nähe von *A* gezogen und festgehalten wird, so bringt jeder neue Leiter *B*, der sich den beiden anderen *A* und *C* nähert, eine Veränderung in dem Zustande des Leiters *C* hervor, wodurch dieser Zustand mannigfach gestört, aufgehoben und wohl auch in den entgegengesetzten umgewandelt werden kann; denn selbst wenn der neu hinzutretende Leiter *B* an und für sich im natürlichen Zustande sich befindet, so kann er sich darin doch nicht erhalten, er mag isolirt seyn oder nicht, indem die beiden anderen *A* und *C* vertheilend auf ihn einwirken. So wie er aber veranlasst wird, eine gewisse elektrische Farbe anzunehmen, wirkt er seinerseits auf die beiden Leiter *A* und *C* ein, und zwingt sie ihre vorigen Zustände den seinigen gemäss abzuändern, wobei Grösse, Stellung und Beschaffenheit eines jeden der drei Leiter auf die endliche Erscheinung ihren Einfluss hat. In dieser Wechselwirkung der drei Körper *A*, *B* und *C* auf einander liegt der Grund zu einer unendlich grossen Mannigfaltigkeit der besonderen Erscheinungen. Es erklärt sich hieraus, warum, wie ich vorhin angezeigt habe, die beiden Leiter *B* und *C*, die sich einander stets abzustossen pflegen, wenn der eine isolirt ist, der andere nicht, in gewisser Nähe einander anziehen und einen Funken geben können, was mit dem, was *de Luc* von seinen beiden vorderdn Kugeln behauptet und von *Pfaff* bestritten wird, auf eins hinausläuft. Denken wir uns der grössern Anschaulichkeit halber die beiden Leiter *B* und *C*, während sie einander stets näher rücken, fortwährend gegen *A* symmetrisch gestellt, so werden diese dem elektrisirten Körper *A* ausgesetzten Leiter, wenn beide völlig gleich beschaffen, d. h. von gleicher Grösse, gleicher Isolirung und gleicher ursprünglicher elektrischer Beschaffenheit sind, unausgesetzt in völlig gleichem Zustande sich erhalten, wiewohl dieser Zustand von einem Augenblick zum andern veränderlich seyn kann; die

Digitized by Google

einander gegenüber liegenden Stellen der beiden Leiter *B* und *C* sind sonach in jeder ihrer Lagen elektrisch gleich beschaffen, daher kann zwischen ihnen nie Anziehung, nur Abstossung Statt finden, in welcher Nähe oder Ferne sie auch gegen einander und gegen den Leiter *A* gestellt seyn mögen. Ist aber einer von den beiden Leitern *B* und *C* mit der Erde in Verbindung, der andere nicht, so stellt der unisolirte einen Leiter von grösserm Umfange vor, als der andere, der Einfluss von *A* auf *B* und *C* wird nun ungleich, in dem isolirten dieser letzteren Leiter tritt durch die von *A* aus erfolgende Vertheilung gleichzeitig, wiewohl an verschiedenen Stellen, positive und auch negative Elektricität auf, während ihr gegenüber in dem nicht isolirten Leiter überall nur Elektricität von derselben Art und in grösserer Menge als im vorigen erscheint; diese wirkt abstossend auf die ihr gegenüberliegende gleichartige, anziehend auf die ihr entgegengesetzte, jene in grössere Ferne treibend, diese in grössere Nähe ziehend, und dadurch das ursprüngliche Moment der Abstossung, relativ wenigstens, stets vermindernd. Dieses Bestreben, die Abstossung auf einen geringern aliquoten Theil der Gesammtwirkung zu reduciren, wächst mit der gegenseitigen Annäherung der beiden Leiter *B* und *C* unausgesetzt; dadurch stellt sich der gleichartigen Elektricität im nicht isolirten Leiter immer mehr und mehr entgegengesetzte Elektricität im isolirten Leiter gegenüber, und die von derselben Art wird immer siegreicher von den nächsten Stellen in die entfernteren zurückgedrängt. So muss ein Punct erscheinen, wo die Abstossung zu Null geworden ist, und von da weiter tritt nothwendig Anziehung ein. Was hier eine Folge des ungleichen Umfanges der beiden Leiter *B* und *C*, wozu ihre ungleiche Isolirung Anlass gab, bei gleicher Stellung zu dem Leiter *A* ist, kann in anderen Fällen eine Folge ihrer ungleichen Stellung gegen *A* bei gleicher Grösse und Isolirung seyn, so wie es bei dem Korkkügelchen und der Siegellackstange Folge einer ungleichen Leitung und ungleicher Mächtigkeit ist.

Aus dem bisher Gesagten lassen sich alle Wirkungen der vertheilten Elektricität leicht und vollständig beurthe-

Digitized by Google

len; insbesondere wird der Grund ins Auge springen, warum ein an einem Seidenfaden hangendes, mit Elektricität begabtes Korkkügelchen, wenn es in verschiedene Stellungen zum vertheilten Leiter kommt, unmöglich solche Erscheinungen liefern könne, wie sie in der Regel angezeigt worden sind, indem seine Bewegung durch die Mittelkraft aus der vertheilenden und den beiden vertheilten Elektricitäten erzeugt wird, was namentlich auf der Seite, die dem vertheilenden Körper zuliegt, zu sehr verwickelten Erscheinungen Anlass gibt, die, wenn das Kügelchen aus grösserer Ferne vom vertheilten Leiter beobachtet wird, ziemlich genau mit dem übereinstimmen, was *Pfaff* von ihnen ausgesagt hat, unter anderen Umständen aber auch wieder der gewöhnlichen Angabe sich annähern können.

Es liegt die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes ausser den Grenzen dieses Aufsatzes, vielleicht dass sich dazu eine schickliche Gelegenheit noch finden wird; mein Ziel war vorzugsweise die experimentale Sicherstellung des obigen, schon von *de Luc* ausgesprochenen Satzes, zu welchem alles Uebrige doch nur gleichsam Corollarien bildet, und ich glaube dieses Ziel und mehr noch erreicht zu haben, wenn es mir gelungen seyn sollte, für die wahrhaft bewundernswerthe Arbeit jenes, schon auf anderm Wege rühmlichst bekannten, Gelehrten über diesen Gegenstand neues Interesse geweckt zu haben, da ich mich überzeugt habe, dass wer die kleine Mühe und Entsagung nicht scheut, die in dem oftgenannten Werke (S. 234—299) mitgetheilten Versuche von dem uns ungewohnten Kleide zu befreien, womit sie ihr Urheber ausgestattet hat, und das unstreitig zu ihrer geringen Würdigung den nächsten Anlass gab, eine Sammlung von tief in das Wesen der Elektricität eingreifenden Thatsachen erhalten werde, wie sie ihm keines der neueren, wenn auch noch so guten Bücher zu verschaffen im Stande seyn wird.

Anmerkung. Nicht überflüssig wird es vielleicht seyn anzumerken, dass vorstehende Abhandlung bereits seit Ende Februars in den Händen der Redaction sich befindet, wegen Raummangel indess nicht eher abgedruckt werden konnte. Eben so war die letzte ausführliche Abhandlung desselben ausgezeichneten Physikers „*über den Zusammenhang der mannigfaltigen Eigenthümlichkeiten galvanischer, insbesondere hydroelektrischer Ketten*“ bereits im Juni vorigen Jahres eingeliefert worden, und es konnte sonach auf *Fechner's Massbestimmungen* noch keine Rücksicht darin genommen werden. *D. H.*

Digitized by Google

Akustik.

Eine neue Art Klangfiguren hervorzubringen,

vom

Professor *Marx* in Braunschweig.

Die augenfällige Nachweisung, welche Theile eines schwingenden Körpers in Bewegung, welche in Ruhe sind, die zuerst den Bemühungen *Chladni's* so überraschend gelungen, hat bisher nur bei den *starren* Körpern auf eine deutliche und entschiedene Weise gegeben werden können. Bei *gespannten Membranen* ist es noch Keinem geglückt, eine regelmässige Erzeugung von Klangfiguren zu erlangen. Die Schwierigkeit liegt, wie schon *Biot* bemerkt *), hauptsächlich darin, dass man die Erschütterung, welche den Ton bedingt, nicht gleichförmig anbringen, also auch die Figuren sich nicht ruhig bilden lassen kann. Zwar hat *Savart* analoge Erscheinungen erhalten, wenn er feines Papier über Cylinder oder Rahmen spannte, darauf Sand streuete und sie tönenden Körpern näherte oder in tönende Pfeifen hineinbrachte. Aber abgesehen davon, dass die so entstehenden Knotenlinien nur schwach und oft ganz unmerklich zum Vorschein kommen, so sind sie nicht unmittelbare Resultate eines wirklich tönenden, sondern mittelbare eines blos nachhallenden Körpers; sie sind nicht Klangfiguren, sondern Resonanzfiguren **). Nun bin ich vor Kurzem wirklich dahin gelangt, auf einer ausgespannten Haut die vollkommensten Klangfiguren darzustellen, und

*) *Traité de Phys.* II. 102.

**) Vgl. hierüber dieses Jahrb. 1825. H. 8. S. 422 und 1827. H. 6. S. 185.

Digitized by Google

die Anwendung der dazu gebrauchten Membran und das Verfahren sie zum Tönen zu bringen scheint mir eben so neu zu seyn, als die damit verbundenen Umstände die Aufmerksamkeit des Physikers in hohem Grade zu verdienen scheinen.

Als Membran benütze ich das Gummi elasticum oder Kautschuk. Um dazu tauglich zu seyn, muss es erst vorbereitet werden *). Man nimmt eine Flasche Federharz von mittlerer Grösse, möglichst rein von Einschnitten und von dunkler, mehr schwarzer als brauner Farbe, weiche sie in heissem Wasser auf und sehe zu ob sie keine Fehlstellen habe. Hierauf bringe man sie in ein Gefäss mit Schwefeläther, wobei es gut ist, wenn der Hals sich nicht in demselben befinde, damit später an ihm kein Riss entstehe. Zu dem Ende kann man ihn mit Eisendraht umwickeln und damit unten in das Gefäss andrücken und einige Zoll hoch Quecksilber darüber giessen. Die Flasche bleibe in dem Aether acht bis sechszehn Stunden, was sich nach ihrer Grösse und Dicke richtet. Dann wird sie herausgenommen, an ihren Hals ein Hahn gebunden und dieser an eine Compressionspumpe angeschroben. Das Verdichten der Luft geschehe langsam, dann dehnt sich die Flasche allmälig ei- oder kegelförmig aus, sie wird immer grösser und grösser, ihre dunkle Farbe hellt sich auf und sie wird ganz glänzend und durchscheinend. Nur einige Erfahrung kann anleiten, bei welchem Puncte man inne zu halten habe. Wenn man die aufgeblasene Kugel trocknen lässt und mit einem Firniss überkleidet, so zieht sie sich nach dem Oeffnen des Hahns nicht wieder zusammen. Ich besitze eine solche, die über einen Fuss im Durchmesser hält, und die, mit Wasserstoffgas gefüllt, als ein Luftballon in die Höhe steigt und noch ein Schiffchen trägt; jedoch entweicht das Gas auch aus der festzugebundenen nach einigen Tagen. Für unsern gegenwärtigen Zweck aber wird die ausgespannte Kugel sofort mit der äussern Luft in Verbindung

*) Vgl. *Mitchell's* Methode, aus *Silliman's* Journ. in *Erdmann's* Journ., *Geiger's* Magazin, *Ann. de chim.* u. a. übergangen.

Digitized by Google

gesetzt, worauf sie sich zwar ziemlich wieder zusammenzieht aber ihre leichte Ausdehnsamkeit behält. Man schneidet nun ein Stück heraus, welches erst in heissem Wasser aufgeweicht und dann über einen, an beiden Seiten offenen, sechs bis neun Zoll weiten und ungefähr eben so viel hohen metallenen oder gläsernen Cylinder so ausgespannt wird, dass es etwa die Dicke von Schreibpapier erhält. Der umgeschlagene Rand wird dann gehörig festgebunden. Die so gespannte möglichst straff angezogene Membran ertönt schon bei der geringsten Erschütterung, aber um regelmässig zu tönen, bedarf sie einer besondern Erregung. Hierzu ist ein Glasbläsertisch nöthig, oder überhaupt ein Apparat, wodurch ein starker und anhaltender Luftstrom erzielt wird. Auf die verticale Düse wird eine metallene Röhre gesteckt, die nicht enger als eine halbe Linie und nicht weiter als vier bis fünf Linien seyn darf. Am Besten ist, sie hält im Lichten zwei bis drei Linien und endigt sich oben in eine Erweiterung von etwa sechs Linien; der obere Rand sey eben abgeschliffen. Nun stelle man den Cylinder, den offenen Rand nach unten, auf ein Stativ, das drei Stellschrauben an den Ecken und in der Mitte ein Loch hat, damit die Döse des Blasetisches bequem hindurchgeht. Die Ansatzröhre muss von der Grösse seyn, dass, wenn auf ihr der Cylinder steht, ihr Ende die untere Fläche der Membran noch nicht ganz erreicht. Man richte nun vermittelst der Stellschrauben die Entfernung so ab, dass das erweiterte Ende der Röhre die Membran gerade berührt, welches, da letztere durchscheinend ist, von oben her leicht gesehen werden kann. Nun trete man den Blasebalg an, entsteht nicht sogleich ein Ton, so stelle man die Schrauben etwas höher, wodurch der Cylinder etwas sinkt und die Umrisse der Röhre sich schwach in der Membran eindrücken. (Eine Vorrichtung die durch eine einzige Schraube sanft höher und tiefer gestellt werden kann, würde noch zweckmässiger seyn.) Der Ton wird nicht ausbleiben. Er ist gewöhnlich voll und laut, dem Klang und der Stärke nach wie der einer Clarinette. Was aber überaus merkwürdig ist, ein und dieselbe Membran vermag eine

Digitized by Google

grosse, ja fast scheint es, eine unendliche Menge von Tönen hervorzubringen. Die geringste Verschiebung des Cylinders, so dass die Röhre mehr gegen die Mitte oder den Rand der Membran zu stehen kömmt, die kleinste Drehung an den Stellschrauben, wodurch ein grösserer oder geringerer Druck gegen die Membran, also eine Veränderung ihrer Spannung bewirkt wird, weniger jedoch die veränderliche Stärke des Luftstroms, bringt einen andern Ton zur Entstehung, und oft springt derselbe von einer sehr tiefen Stufe zu einem um mehrere Octaven höhern Ton über und umgekehrt. Ist ein Ton im Uebergange zu einem andern begriffen, so entstehet leicht ein Schnarren, dem alsobald durch eine leise Berührung einer der Stellschrauben abgeholfen wird. Zuweilen lassen sich zwei Töne zugleich hören, zuweilen noch mehrere, die alsdann einen verhallenden Akkord wie bei der Windharfe bilden. Die Bedingung eines reinen und gleichförmigen Tones scheint ein Luftstrom zu seyn, der aus einer etwas engen Röhre (eine weitere gibt einen zu starken Windstoss) durch eine weitere Mündung (eine engere vermag die Membran nicht zu erschüttern) so hervordringt, dass die Membran seinen Ausgang weder ganz verschliessen, noch auch ungehindert durchlassen kann. Wird Sorge getragen, dass sowohl die Membran als die Mündung der Röhre möglichst horizontal stehe, so ist es nicht schwer an denselben Stellen stets denselben Ton in gleicher Fülle wieder hervorzubringen.

Dieser so einfachen und doch so vielartigen Tonerweckung fähigen Vorrichtung, welche vielleicht noch zur musikalischen Anwendung ausgebildet wird, erlaube man mir den Namen *Aeoline* beizulegen, von dem griechischen Adjectiv, welches „wandelbar, vielgestaltig" bedeutet; wobei man auch noch an den lateinischen Gott der Winde denken mag.

Wenn wir nun nach der eigentlichen tonbewirkenden Ursache fragen, so geben uns grade die *Klangfiguren* hier den nächsten Aufschluss. Es ist nicht der Cylinder, nicht die in ihm sich anhäufende und aus ihm entweichende Luft, welche sich in tönender Schwingung befinden, sondern es

Digitized by Google

ist die Membran aus dem so überaus elastischen und erregbaren Stoffe, welche durch den hart an ihr hinstreichenden Luftstrom zum Erbeben gebracht wird. Streut man, während des Tönens allmälig Sand auf dieselbe, so wird dieser heftig in die Höhe geworfen. So wie der Ton schwächer wird, so ordnen sich die Körnchen zu bestimmten Linien, und wenn man gehörig allerwärts Sand nachstreut, so steht zuletzt die Klangfigur in bewundernswürdiger Reinheit und Schönheit da. Die so entstehenden Figuren sind aber von allen denen, die bisher bekannt sind, durchaus verschieden. Nirgends eine gerade Linie; alle Linien sind Kurven, aber keine Kreise, und vielleicht auch keine Kegelschnitte. Es sind Kurven höherer Ordnung, die in mannigfach geschlängelten Biegungen ein sehr regelmässiges Formennetz darstellen. So wie derselbe Ton erklingt, so bringt er dieselbe Linearzeichnung hervor. So lange der Ton noch stark ist, so werden die Sandkörnchen alle nach dem Rande hingetrieben; mischt man unter dieselben auch ganz fein pulverisirten Sand, so wird dieser auf den am stärksten schwingenden Stellen zwar auch über einen Zoll hoch in die Höhe, aber nicht auf die Seite geworfen, und so sieht man diese lebhaft springenden Häufchen, und erkennt zwischen ihnen die leeren Stellen, wo bei abnehmendem Tone der später nachgestreute Sand sich zu Linien ordnen wird. Da der Ton, wenn er einmal rein anspricht, auch wenn man den Blasebalg nicht mehr tritt, noch mehrere Minuten sanft forttönt, so kann man mit der grössesten Ruhe und Musse der Bildung der Figuren zusehen, ihr nachhelfen und sie studiren, was nach der bisherigen Methode, bei den Stössen eines Geigenbogens, oder dem Reiben eines Tuchlappens, nicht möglich ist. Will der Ton verhallen und die Figur ist noch nicht fertig, so muss man allmälig wieder Luft zuführen; sobald der Ton ganz verhallt ist und es liegen auch nur wenige Sandkörnchen auf der Membran, so wird sie (wenn sie anders gehörig dünn ist) auch durch den stärksten Luftstrom fast nie wieder zum Schwingen und Tönen gebracht. Ist die Figur gebildet und der Ton dauert noch fort, so kann man die ruhenden Sandlinien berühren,

Digitized by Google

ohne den Ton zu stören; so wie aber die schwingenden Zwischenräume berührt werden, so hört er sogleich auf. Da der Ton durch den geringfügigsten Umstand, zuweilen schon durch das Anschlagen des Sandes, auf einen andern überspringt, so ändern sich demgemäss auch plötzlich die Figuren, deren Umwandlungen also auch leicht zu beobachten sind. Höhere Töne geben zusammengesetzte, tiefere geben einfache Figuren; bei dem tiefsten Ton einer Membran zeigt sich nur eine einzige schwach gekrümmte Linie. Bei Membranen von verschiedener Dicke und Spannung erzeugen sich durch dieselben Töne ganz verschiedene Figuren; doch lässt sich bei genauerer Vergleichung ein gewisser Zusammenhang zwischen ihnen nicht verkennen. Es enthüllen uns also diese Klangfiguren den ganzen innern, für jede bestimmte Anzahl von Tonschwingungen definitiv geordneten Zustand der gespannten elastischen Membran, und eben so wohl die grosse Menge, als unerwarteten Verhältnisse der geometrischen Abtheilungen bei den verschiedenen Erzitterungen. Um jedoch rückwärts die Figuren selbst mathematisch zu entwickeln und auseinander abzuleiten, müsste man eine bestimmte Vorstellung und ein genaues Mass von der Elasticität der Membran in seiner Gewalt haben, wie es unter veränderten Umständen schon wirklich bei den starren Flächen der Fall ist. (Man vergleiche die schöne Zusammenstellung und weitere Entwickelung der Theorie der bisherigen Klangfiguren in dem ersten Bande des *physikalischen Repertoriums* von *Fechner*.) Ob wir nun bald dahin gelangen werden, hängt von den vereinigten Bemühungen der Physiker und Mathematiker ab, welche hoffentlich nicht unterlassen werden, diese so interessanten Versuche zu wiederholen und zu erweitern. — Noch habe ich anzuführen, dass an viereckigen Membranen, die ich über hölzerne Rahmen spannte, weder die Hervorbringung eines Tons, noch der Figuren gelingen wollte; wahrscheinlich weil es hier kaum angeht, eine gleichförmige Spannung nach den beiden Dimensionen zu erhalten.

Auch ist sehr zu bezweifeln, ob ausser dem Feder-

Digitized by Google

harze, das auf die angegebene Art zubereitet ist, noch andere Membranen zu diesen Versuchen sich eignen. Wenigstens erhielt ich keine Wirkung mit feinem Papier, das über einen grossen Cylinder gespannt war, obgleich es bei leichtem Daranstossen zum Tönen kam; durch den Luftstrom ward es nicht erschüttert. Aber höchst geeignet ist ein solcher Cylinder um die Anfangs erwähnten, mittelbar entstehenden Resonanzfiguren darzuthun. Man hat blos über den früheren Cylinder mit Federharz, diesen weiteren mit Papier zu stellen, auf diesen Sand zu streuen und jenen zum Tönen zu bringen, so beginnt der Sand sofort sich in regelmässigen Linien zu versammeln. Es scheinen jedoch die durch gleiche Töne dort und und hier erzeugten Figuren nicht von gleicher Beschaffenheit zu seyn.

Zur organischen Chemie.

1. *Ueber das Verhalten der Ameisensäure zu den Quecksilberoxyden*,

von

F. Göbel.

B. I. H. 2. S. 204—205 der *Annalen der Pharmacie* widerspricht Hr. Prof. *Liebig* — auf eine unter *wissenschaftlich gebildeten Männern ungewöhnliche Weise* — dem von mir entdeckten und in *Trommsdorff's* N. Journale B. VI. St. I. S. 190 ff. im Jahr 1822 bekannt gemachten Verhalten der Ameisensäure zu den Quecksilberoxyden, und erlaubt sich, ohne die Originalabhandlung darüber nachzusehen, aus *Gmelin's* Handbuche der Chemie von 1829 (B. II. S. 125) einen Auszug, aber *verstümmelt*, zu geben.

Um nun zu verhindern, dass Thatsachen ohne genaue Prüfung verworfen werden, und dafür durch *ein flüchtig angestelltes Experiment* gewonnene und nur *in der Idee* vorhandene Resultate in chemische Zeitschriften und Lehr-

Digitized by Google

bücher übergehen*), halte ich es für Pflicht, nachstehende Facta und Versuche dem chemischen Publicum zur Prüfung vorzulegen.

1) *Es existirt nach meinen Untersuchungen nicht nur ein ameisensaures Quecksilberoxydul, sondern auch ein ameisensaures Quecksilberoxyd; und das ameisensaure Quecksilberoxydul besitzt wirklich die in meiner oben angeführten Abhandlung demselben zuertheilten Eigenschaften und ist keineswegs Calomel, wie Hr. Prof. Liebig behauptet.*

2) *Das ameisensaure Quecksilberoxydul wird beim Erhitzen in einem Platinlöffelchen, unter schwachem Verpuffen (Zischen), plötzlich zersetzt, und hinterlässt metallisches Quecksilber.*

3) *Es besitzt eine blendend weisse Farbe, Atlas-Glanz, löst sich im Wasser, und zerfällt in siedendem Wasser in Kohlensäuregas, metallisches Quecksilber und freie Ameisensäure.*

4) *Mit Schwefelsäure übergossen, zerfällt seine Ameisensäure in Kohlenoxydgas und Wasser.*

5) *Eine Auflösung von ameisensaurem Quecksilberoxyde zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in krystallinisches ameisensaures Quecksilberoxydul, Kohlensäure und freie Ameisensäure.*

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass ich zu

*) Bereits *in dem pharmaceutischen Centralblatte* 1832. St. 19. S. 303 heisst es: „Nach *Liebig*, wenn man verdünnte Ameisensäure mit rothem Quecksilberoxyd erhitzt, so wird dieses sogleich unter heftigem, durch Kohlensäure-Entwickelung bedingtem Aufbrausen zu Metall reducirt. *Göbel* will ein eigenthümliches Verhalten hierbei wahrgenommen haben; diess aber findet nach *Liebig* blos bei Verunreinigung der Ameisensäure mit Salzsäure statt, und, was *Göbel* für ameisensaures Quecksilberoxydul hielt, ist Calomel". G. — (Vgl. auch S. 109 des vorliegenden Bandes dieser Jahrbücher, wo es heisst: „— und dabei zugleich eine irrige Angabe *Göbel's* berichtigt, welcher jenen Niederschlag von Calomel für ameisensaures Quecksilberoxydul angesehen hatte.") *D. H.*

Digitized by Google

nachstehenden Versuchen chemisch-reine Ameisensäure und zuvor auf seine Reinheit geprüftes Quecksilberoxyd anwandte. Die Ameisensäure, welche ich dazu benützte, enthielt 8,6% Säuremasse.

Uebergiesst man in einem Schälchen fein zerriebenes rothes Quecksilberoxyd mit Ameisensäure, und bringt, durch rasches Umrühren mit einem Glasstäbchen und durch Bewegen des Schälchens, das Oxyd in vielfache Berührung mit der Säure: so erfolgt, wenn anders nicht ein Ueberschuss von Quecksilberoxyd genommen worden war, sehr schnell vollständige Auflösung des Oxyds.

Erwärmt man hierauf die wasserklare Auflösung, unter Umrühren, bis zur *beginnenden* Gasentwickelung über einer Weingeistlampe, entfernt das Schälchen vom Feuer und setzt das Umrühren fort: so zeigen sich, unter Aufbrausen, auf und in der Flüssigkeit einzelne Krystallblättchen, deren Anzahl jedoch rasch zunimmt und endlich die ganze Auflösung zu einer einzigen Krystallgruppe von weisser perlmutterglänzenden Farbe erstarren macht.

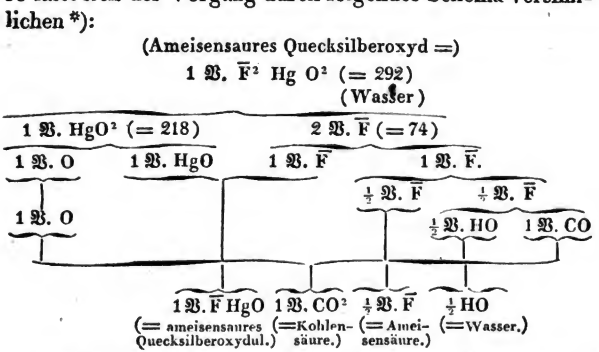
Werden die Krystalle, welche schwerlöslich in kaltem Wasser sind, mittelst eines Filters von der Flüssigkeit getrennt, so lässt sich letztere zur Darstellung einer neuen Quantität des Salzes auf vorbeschriebene Art abermals anwenden, und so diese Operation mehrere Male wiederholen.

Wenn die Ameisensäure mit Quesksilberoxyd auf vorbeschriebene Weise behandelt wird, so nimmt dieselbe, auch selbst beim schwachen Erwärmen, immer nur eine gewisse Quantität des Oxyds auf. So wie sich aber die Flüssigkeit, welche, wie wir nachher sehen werden, *ameisensaures Quecksilberoxyd* ist, und mithin aus 2 Verhältnissen Säure gegen 1 Verh. Oxyd besteht, beim Erwärmen zersetzt: so zerfällt sie in *ameisensaures Quecksilberoxydul*, *Kohlensäuregas* und *freie Ameisensäure*; denn das Oxygen, welches das Quecksilberoxyd bei seinem Uebergang in Oxydul abgiebt, reicht nicht hin, das dabei nun frei gewordene zweite Verhältniss von Ameisensäure völlig in

Digitized by Google

Kohlensäure zu verwandeln. Es bleibt daher ein halbes Verh. freie Ameisensäure in der von den Krystallen befreiten Flüssigkeit zurück und kann wieder zur Darstellung einer neuen Quantität des Salzes, wie schon erwähnt wurde, angewandt werden.

Geben wir dem Quecksilber die Zahl 202 und drücken *ein* Verhältniss Ameisensäure durch die Zahl 37 aus, so lässt sich der Vorgang durch folgendes Schema versinnlichen *):



Wendet man die Ameisensäure nicht von der oben angeführten Stärke, sondern in sehr gewässertem Zustand an, so ist natürlich auch ihre Einwirkung auf das Quecksilberoxyd, bei gewöhnlicher Temperatur, nicht sehr bemerkbar. Sie erfolgt aber doch auch sogleich beim schwachen Erwärmen — und, wenn diess auf die früher angezeigte Weise geschieht, so zeigen sich, je nach der Concentration der angewandten Säure, bald mehr, bald weniger kleine Krystallblättchen auf und in der Flüssigkeit. Freilich erstarrt die Flüssigkeit nicht zu einer einzigen Krystallgruppe.

Versieht man es, und erhitzt die Flüssigkeit etwas zu stark oder zu lange, so bekömmt das sich abscheidende

*) B bedeutet „*Verhältniss*“ oder Mischungsgewicht (nicht „*Volumen*“) nach der Bezeichnungsweise des Herrn Verfassers, der die stöchiometrischen Zahlen *Döbereiner's* bei seinen Berechnungen zu Grunde zu legen scheint. *D. H.*

Digitized by Google

Salz eine mehr oder weniger ins Graue sich neigende Farbe. — Setzt man das Erhitzen aber ohne Unterbrechung fort, so wird die ganze Auflösung, wie ich schon im Jahr 1822 nachgewiesen habe, *in metallisches Quecksilber, Kohlensäuregas* und *Ameisensäure* zersetzt.

Da sich das Quecksilberoxyd, ohne alle Gasentbindung, in der Ameisensäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch bloses Schütteln der Säure mit dem Oxyd, auflöst, so musste ich zunächst auf eine wirkliche Verbindung dieser Säure mit dem Quecksilberoxyde schliessen, und es existirt auch in der That eine solche; denn die Auflösung erzeugte mit Kalkwasser, Kalilösung und Ammoniakflüssigkeit keine schwarzen, sondern mit der letztern Flüssigkeit einen weissen, mit den beiden ersten aber rein *gelbe* Niederschläge. Bald aber erfolgt die Zersetzung des Salzes. Verschafft man sich nämlich durchs Schütteln des Quecksilberoxydes mit Ameisensäure, bis zur Sättigung der letztern, eine *ameisensaure Quecksilberoxydauflösung* und überlässt die klare Flüssigkeit hierauf der Ruhe: so bemerkt man schon nach einigen Minuten die Abscheidung von kleinen glänzenden Krystallen in derselben, und an den Krystallen eine Menge kleiner Luftbläschen. Diese Luftblasen nehmen zu mit der Krystallvermehrung und nach einer halben Stunde findet man die ganze Flüssigkeit mit Krystallen angefüllt. Hatte man die Auflösung an einen dunkeln Ort gestellt, so besitzen die Krystalle eine blendend weisse Farbe und erscheinen, beim Neigen und Bewegen der Flüssigkeit, von dem Glanze des chlorsauren Kalis oder der Borsäure.

Die Krystalle bewirken in Kali- und Ammoniaklösung schwarze Präcipitate, sind also ameisensaures Quecksilber*oxydul*; die davon abgegossene Flüssigkeit erzeugt indess jetzt, mit den genannten Reagentien weder rein gelbe und weisse, noch rein schwarze Niederschläge, sondern schwarzbraune und graue Präcipitate, muss also als ein Gemenge von ameisensaurem Quecksilberoxyd und Oxydul betrachtet werden.

Digitized by Google

Es ergiebt sich also aus Vorstehendem, dass es wirklich ein *ameisensaures Quecksilberoxyd* giebt, dass aber dasselbe nur in flüssiger Form und für kurze Zeit bestehen kann, und sich von selbst ,schon bei gewöhnlicher Temperatur, in *Kohlensäuregas*, *ameisensaures Quecksilberoxydul* und *Ameisensäure* verwandelt. Vielleicht lässt es sich aber auch in fester Gestalt, krystallinisch darstellen, bei Anwendung einer sehr concentrirten Säure, oder bei starker Abkühlung; doch habe ich in dieser Beziehung bis jetzt keine weiteren Versuche ausgeführt.

Auf vorbeschriebene Weise verschaffte ich mir nun ameisensaures Quecksilberoxydul zu nachstehenden Prüfungen.

Betrachtet man die Krystalle unter dem Mikroskope, so erscheinen dieselben in vier und sechsseitigen regelmässigen und verschobenen in einander verwachsenen Tafeln.

Am Licht und auch im Dunkeln erfolgt bald, so lange sie feucht sind, partielle Zersetzung derselben; ihre weisse Farbe verschwindet, verwandelt sich in eine graue und man muss daher bei damit vorhabenden Untersuchungen sie zwischen erwärmten Fliesspapier bei 30 bis 40° C. trocknen. Sobald sie vollkommen trocken sind, erfolgt ihre Schwärzung langsam.

Im getrockneten Zustande sind sie blendend weiss und von wahrem Atlasglanze. Sie erfordern bei 17° C. 520 Th. Wasser zu ihrer Auflösung, in warmen Wasser lösen sie sich ziemlich leicht, die Auflösung ist aber bei zu starker Erwärmung von anfangender Zersetzung begleitet.

In Alkohol und Aether sind sie völlig unauflöslich.

Werden sie in einem Platinlöffelchen erhitzt, so erfolgt unter plötzlichem schwachen Verpuffen (Zischen) völlige Zersetzung, und es bleibt metallisches Quecksilber in kleinen Kügelchen zurück.

Werden die Krystalle mit Wasser bis zu ihrer vollständigen Zersetzung erhitzt, so wird nicht nur Kohlensäuregas entbunden und metallisches Quecksilber abgeschie-

Digitized by Google

den, sondern *die zurückbleibende Flüssigkeit reagirt auch stark sauer* *).

Diese saure Reaction rührt keinesweges von einer fremden Säure her, wie sich durch einfache Prüfungen leicht erweisen lässt, auch enthält die Flüssigkeit nicht eine Spur von Quecksilberoxydul mehr aufgelöst, sondern sie besteht *aus Wasser* und *freier Ameisensäure*.

Ich erhitzte nun in einem mit einer Gasleitungsröhre versehenen Kölbchen 8 Gran ameisensaures Quecksilberoxydul bis zur vollständig erfolgten Zersetzung und aufhörenden Gasentbindung, und sammelte das Gasvolumen in einer graduirten Röhre im hydrargyro-pneumatischen Apparat auf. Die Kohlensäure, welche hier aufgetreten war, wurde, nachdem das ganze Gasvolumen gemessen worden war, durch Kalilösung von der aus dem Kölbchen mit übergegangenen Luft getrennt, und dadurch wahrgenommen, dass ihr Volum, nach Reduction des beim Versuche stattgefundenen Barometer- und Thermometerstandes, so wie der Tension der Dämpfe, auf 28″ B.H. und 10° R. 1,3 Rheinl. D. D. Kubikzolle betrug.

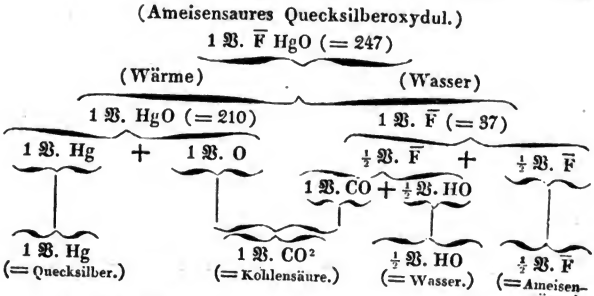
Wäre nun hierbei die ganze mit dem Quecksilberoxydul verbundene Ameisensäure zersetzt worden, so hätte noch einmal so viel Kohlensäure gebildet werden müssen. — Die Hälfte der Ameisensäure bleibt aber in der That unzersetzt in der Flüssigkeit zurück, weil der Sauerstoff des Quecksilberoxyduls nicht hinreicht, alles Kohlenoxyd der Ameisensäure in Kohlensäure zu verwandeln. Das Quecksilber wird in metallischer Gestalt völlig abgeschieden.

Durch folgendes Schema lässt sich dieses Verhalten versinnlichen:

---

*) Herr Professor *Liebig*, welchen ich, und mit mir gewiss alle Chemiker als einen sonst sehr glücklichen und umsichtigen Experimentator achten, läugnet a. a. O. auch diese saure Reaction.

Digitized by Google



Dieses Verhalten des ameisensauren Quecksilbesoxyduls lässt sich mit Vortheil zur Nachweisung seiner chemischen Constitution anwenden. Die Resultate sind rein und gleichförmig, wenn man die Versuche mit der dazu erforderlichen Präcision ausführt, und man kann die Kohlensäure, das metallische Quecksilber, und wenn man will, auch die übrig bleibende Ameisensäure mit der grössten Genauigkeit bestimmen. Man darf nur das sich abscheidende Quecksilber wägen und auf Oxydul berechnen, das Kohlensäuregas messen, und, da das Kohlenoxydgas bei seiner Umwandlung in Kohlensäure keine Volumänderung erleidet, das im Versuch erhaltene Volum von Kohlensäuregas als *Kohlenoxydgas* betrachten. — Da dasselbe nun blos die Hälfte des in einem Verhältniss Ameisensäure vorhandenen ist, so verdoppelt man sein Volum, reducirt es auf Gewichtstheile, fügt hierauf das Gewicht der zur Ameisensäurebildung erforderlichen Menge Wassers hinzu, und addirt endlich das Gewicht der Ameisensäure zum Gewichte des Quecksilberoxyduls — und was nun, wenn sonst die Gewichtsmengen der Säure und des Oxyduls den stöchiometrischen Gesetzen entsprechen, noch am Gewichte des zum Versuch angewandten ameisensauren Quecksilberoxyduls fehlt, kann man als Krystallisationswasser betrachten.

Es wurden mehrere Versuche der Art ausgeführt, dabei gewöhnlich nur in der zweiten Decimalstelle von ein-

Digitized by Google

ander abweichende Resultate erhalten, und auf diese Weise das ameisensaure Quecksilberoxydul als eine Verbindung von 1 ℬ. = 210 Quecksilberoxydul und 1 ℬ. = 37 Ameisensäure, ohne Krystallisationswasser, erkannt.

Ich erlaube mir die Resultate von einem Versuche mitzutheilen:

Zehn Gran blendend weissen, trocknen, ameisensauren Quecksilberoxyduls lieferten, bei 10° R. u. 28″ B.H., nach Abzug der mit übergegangenen Luft des Kölbchens und der Entbindungsröhre, 1,62 Rheinl. D.D. Kubikzolle Kohlensäuregas. Verdoppeln wir diess Volum, so bekommen wir 3,24 K. Z. Betrachten wir es nun, da das Kohlenoxydgas bei seinem Uebergang in Kohlensäuregas keine Volumänderung erleidet, als *Kohlenoxydgas*: so wird sein Gewicht, wenn wir 1 K. Z. = 0,3421 Gran schwer annehmen, 1,1084 Gran betragen.

Nun wissen wir aber, dass die Ameisensäure als eine Verbindung von 28 Kohlenoxyd und 9 Wasser betrachtet werden kann; folglich erfordern 1,1084 Gr. Kohlenoxyd 0,3562 Gr. Wasser zur Ameisensäurebildung, und stellen damit also 1,4646 Gr. wasserleerer Ameisensäure dar.

Das im Kölbchen befindliche Quecksilber wurde in ein Uhrschälchen gespühlt, mittelst Fliesspapier die darüber stehende Flüssigkeit entfernt, durch schwaches Erwärmen über der Lampe getrocknet und gewogen. Es wog 8 Gran und entspricht mithin 8,3168 Gr. Quecksilberoxydul. Addiren wir nun das Gewicht des Quecksilberoxyduls = 8,3168 zum Gewichte der Ameisensäure = 1,4646, so erhalten wir 9,7814 Gran, und es ergiebt sich, dass am Gewichte des in Untersuchung genommenen Salzes noch 0,2186 Gr. fehlen, denn 10 — 0,2186 = 9,7814.

Nun frägt sichs, ob die fehlenden 0,2186 Gr. als Wasser, oder als bei solchen Versuchen sich nothwendig einstellende Differenz zu betrachten sind? — Ist das Letztere der Fall, so wird das ameisensaure Quecksilberoxydul als ein wasserleeres Salz, nehmen wir aber das Erste an, als eine Verbindung von 1 ℬ. Quecksilberoxydul, 1 ℬ. Ameisensäure und 1 ℬ. Wasser zu betrachten seyn. Seine

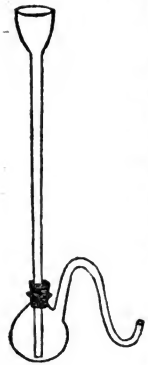
Digitized by Google

Verhältnisszahl wäre im ersten Falle = 247, im zweiten aber = 256. Mir scheint die erste Annahme wahrscheinlicher. Das Wasser müsste sonst 0,3515 Gran in den untersuchten zehn Gran betragen, während wir nur 0,2186 Gran erhielten. Die übrig gebliebene freie Ameisensäure habe ich nicht quantitativ ausgemittelt, sie würde sich aber leicht durch einen zu diesem Behufe besonders anzustellenden Versuch bestimmen lassen. Ich hielt es für überflüssig, da durch vorliegende, so wie durch die sogleich noch anzuführenden Resultate die Constitution des ameisensauren Quecksilberoxyduls hinreichend genau bestimmt zu seyn schien.

Es wurden fünf Gran des Salzes mit Schwefelsäure übergossen und das Gasvolum nebst der Luft des Entwickelungsgefässes über Quecksilber aufgesammelt. Nach beendigter Gasentwickelung, wurde durch Nachfüllen mit Schwefelsäure die Luft des Entbindungsgefässes vollends übergetrieben, das ganze Gasvolum gemessen und die Luft des Kölbchens, welche in einem besondern Versuch ausgemittelt wurde, vom Kohlenoxydgas abgezogen. Das Kohlenoxydgas betrug 1,63 KZ., also nur 0,01 KZ. mehr als im obigen Versuche die aus zehn Gran des Salzes erhaltene Kohlensäure. Da nun durch Schwefelsäure die ganze Ameisensäure zersetzt wird, so musste also hier aus 5 Gran des Salzes ein eben so grosses Gasvolum erhalten werden, wie aus 10 Gr. durch Kochen mit Wasser. Die anzustellende Rechnung ist die frühere, nur dass wir hier die ganze Quantität der Ameisensäure zersetzt haben, und es besteht also das ameisensaure Quecksilberoxydul aus 1 B. = 210 Quecksilberoxydul und 1 B. = 37 Ameisensäure (+ 1 B. = 9 Wasser?).

Das zur Zersetzung des ameisensauren Quecksilberoxyduls mittelst Schwefelsäure von mir benützte Glas, fasste nebst der Gasleitungsröhre, 0,8 KZ. Luft, und hatte die

Digitized by Google



Gestalt nebenstehender Figur. Die Entwickelungsröhre ist an das kleine Kölbchen angeschmolzen und durch einen Korkstöpsel reicht ein Röhrentrichter bis auf den Boden des Kölbchens. Das Salz wird in das Kölbchen gegeben, die Gasleitungsröhre unter Quecksilber in die graduirte Glasröhre gebracht, hierauf durch den Trichter Schwefelsäure eingeführt und auf diese Weise jeder Verlust an Gas vermieden.

Ameisensaures Silberoxyd.

Man gewinnt dieses Salz auf dem Wege doppelter Wahlverwandtschaft, durch Vermischen mässig contentrirter Auflösungen von schwach sauer reagirendem ameisensauren Kali und neutralem salpetersauren Silberoxyde. Hat man den rechten Punct der Concentration der Flüssigkeiten getroffen, so scheiden sich sogleich eine Menge blendend weisser kleiner Krystalle ab, welche unter dem Mikroscope betrachtet aus zum Theil verworrenen unregelmässigen Krystallgruppen, zum Theil aus regelmässigen sechsseitigen und geschobenen vierseitigen Tafeln bestehen. Waren die Auflösungen sehr concentrirt, so gerinnt alles zu einer weissen, käseartigen Masse, waren sie zu verdünnt, so erfolgt gar keine Abscheidung, da das ameisensaure Silber ziemlich leicht auflöslich ist.

Die Zersetzung dieses Salzes erfolgt sehr rasch. Es schwärzt sich sehr schnell beim Zutritte des Lichts, aber nicht minder auch, besonders bei Gegenwart von Wasser, im Dunkeln. Die zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle erscheinen daher von bleigrauer Farbe.

Dorpat, am 8/20. Juni 1832.

Digitized by Google

2. *Ueber den rothen Farbestoff in den Blumenblättern und in einigen anderen Pflanzentheilen,*

von

L. Elsner.

Betrachtet man die Färbung der mannigfachen rothblühenden Blumen genauer, so wird man leicht folgende Verschiedenheiten der Farbe an ihnen wahrnehmen:

die hell und dunkel purpurrothe, z. B. an Päonien, Nelken, einigen Rosen u. s. w.

die rosenrothe, z. B. an einigen Species der Gattungen Robinia, Cactus, Lathyrus, den Centifolien u. s. w.

die zinnoberrothe, z. B. an einigen Arten Pelargonium, Papaver rhoeas, Lychnis calcedonica u. s. w.

So verschieden auch diese Nüancen des rothen Farbestoffes sind, so ist das chemische Verhalten desselben im Allgemeinen sich doch, bis auf einige Abweichungen, völlig gleich. Diese Abweichungen finden nur Statt in der Farbe der Niederschläge, welche Metallsalze in den Lösungen der verschiedenen Farbestoff-Nüancen hervorbringen, und in der um so leichtern Zersetzbarkeit des Farbestoffes durch Wärme — bei den zarteren Farbestoffen, z. B. aus den Rosen und Cactus-Species, — im Gegensatze zu der geringern Zersetzbarkeit des aus Klatschrosen, Nelken oder Levkojen dargestellten Farbestoffs.

Um den rothen Farbestoff rein darzustellen, habe ich folgende Wege eingeschlagen. Ich behandelte zuerst die frischen Blumenblätter mit Aether, welcher keine Spur des Farbestoffes löste, sondern bloss den wachsartigen Ueberzug der Blumenblätter aufnahm — wovon ich mich folgendermassen überzeugte: — Im Uhrglase der Selbstverdunstung überlassen hinterliess der Aether entweder eine gelblich pulverige Substanz, wenn der untersuchte Stoff viel Wachs enthielt, oder blos einen bräunlichen Ueberzug, der sich leicht in Aether löste, daraus durch hinzugesetztes Wasser als eine auf der Oberfläche sich absondernde Haut ausgeschieden wurde, eben so leicht löslich war in ätherischen Oelen, löslich in fetten Oelen durch Erwär-

Digitized by Google

men, löslich in Alkohol von 0,810, aus welcher Lösung, Wasser die Substanz milchig fällte. Beim Erwärmen auf Platinblech schmolz sie erst unter Entwickelung des bekannten Wachsgeruches, bei stärkerer Erhitzung verbrannte sie mit heller Flamme. Die von der Wachsdecke befreiten Blätter wurden hierauf mit Alkohol von 0,835 bei sehr gelinder Wärme behandelt, wodurch sie völlig farblos zurück blieben, indem der Alkohol allen Farbenstoff aus selbigen aufnahm. Bei dunkelrothen Blumen war der Alkohol stets heller gefärbt, als die Blumen selbst; bei blassrothen hatte der Auszug gewöhnlich nur eine sehr schwache grünliche Farbe. Der Alkohol wurde nun vorsichtig verdampft; er hinterliess den Farbestoff der Blumen mit einer nur etwas dunklern Farbe, als er in den zum Versuch angewandten Blumenblättchen enthalten war. Sein chemisches Verhalten war folgendes: Er bildete ein trocknes Pulver, (oder überzog die Schale, in der er durch Verdampfen erhalten worden war, mit einem glänzenden Ueberzuge, der wie Glas von den Wandungen absprang) welches an der Luft feucht wurde, leichtlöslich war in kaltem Wasser und wässerigem Weingeist, unlöslich in Aether, ätherischen Oelen und fetten Oelen, durch reine Salzsäure von 1,10 sp. G. schön hochroth, durch kohlensaure Kalien schön grün, durch Aetzkali erst hellgrün, später gelb wurde. Die Lösungen desselben in destillirtem Wasser werden durch Bleiessig (drittelessigsaures Bleioxyd), Bleizucker, Zinnchlorür, salpetersaures Quecksilberoxydul, mit den verschiedensten Farben gefällt; besonders aber wird durch Bleiessig aller Farbestoff gefällt, indem die überstehende Flüssigkeit wasserklar erscheint. Auf Platinblech verbrannt, hinterlässt er, ohne Entwickelung ammoniakalischer Dämpfe, eine schwer einzuäschernde Kohle. In der, mit destillirtem Wasser und hierauf mit chemisch reiner Salzsäure behandelten, sehr deutlich alkalisch reagirenden Asche fand ich Kali, Schwefelsäure, Salzsäure, Kalk und Eisen. Jedoch sind diese Stoffe nur zufällige Begleiter, wie ich sogleich zeigen werde. — Seinem chemischen Verhalten nach ist also der rothe Far-

Digitized by Google

bestoff der Blumen den extractiven Farbestoffen anzureihen; dass der rothe Farbestoff in anderen Pflanzentheilen ebenfalls hierher zu rechnen ist, werde ich weiter unten näher erörtern.

Der andere Weg, den ich einschlug, um den Farbestoff chemisch rein darzustellen, war nachstehender. Ohne Zweifel müssen wir die Verbindung des Farbestoffes mit Bleioxyd, welche entsteht, wenn dessen Lösung durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt wird, als eine chemische betrachten. Um ihn aus dieser Verbindung mit dem Bleioxyde zu trennen, wurde der völlig ausgesüsste und getrocknete Niederschlag in Alkohol von 0,835 suspendirt und durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas langsam zersetzt. Gleich nach den ersten Blasen des Gases zeigte sich der Weingeist gefärbt. Das Hindurchleiten des Gases wurde beendiget nachdem der Niederschlag völlig in Schwefelblei umgewandelt worden war. Nach der Nüance des Farbestoffs war auch der Weingeist gefärbt; er wurde abfiltrirt, das Schwefelblei mit Alkohol gewaschen, und durch vorsichtiges Verdampfen des Letztern der Farbestoff isolirt erhalten. Dieser verhielt sich in chemischer Hinsicht *völlig gleich* dem durch Alkohol direct aus den Blumen gezogenen, nur dadurch unterschied er sich von demselben, dass ich in der Spur von Asche, die bei dessen Verbrennen hinterblieb, weder alkalische Reaction noch Salze oder Eisen wahrnehmen konnte. Recht interessant scheint mir folgende Beobachtung: Bleiessig fällt die Lösungen des rothen Farbestoffs aus den verschiedenartigsten Blumen auch mit eben so verschiedenen Farbe-Nüancen; so z. B. ist der Niederschlag aus der violettrothen Lösung des Farbestoffes der Levkoyen herrlich *grasgrün*, aus der purpurrothen Lösung des Farbestoffs aus den Klatschrosen *blaugrau*, aus der dunkelvioletten Lösung des Farbestoffs aus den Malven *grünlichgelb*, aus den Lösungen des dunkelrothen Farbestoffes verschiedener Nelkenspecies *hellgrün*; und trotz dieser so sehr von dem eigenthümlichen Farbestoff abweichenden Farben der Niederschläge, ist dieser dennoch aus letzteren abscheidbar mit seiner ihm eigen-

Digitized by Google

thümlichen Farbe und seinem unveränderten chemischen Verhalten.

Ich habe mich bei der Beschreibung des allgemeinen chemischen Verhaltens des rothen Farbestoffes desshalb so lange aufgehalten, um unnöthiger Wiederholungen überhoben zu seyn bei Beschreibung desselben aus den einzelnen untersuchten Blüten, da die so eben beschriebenen Eigenschaften dem Farbestoff aus den rothblühenden Blumen der verschiedenartigsten Familien zukommen. In welchen chemischen Erscheinungen aber der Farbestoff in verschiedenen Blumen einige Abänderungen darbietet, erlaube ich mir, wie folgt, mitzutheilen:

Aus der einen grossen Abtheilung der Pflanzenwelt, den *Monokotyledonen*, habe ich aus der Familie der

1) *Irideae* *) untersucht, die violettrothen Blumen der Gladiolus-Arten. Der trockne Farbestoff aus diesen ist herrlich veilchenblau', seine Lösung in destillirtem Wasser wird durch Bleiessig grünlichgelb, durch Bleizucker dunkelgrün, salpetersaures Quecksilberoxydul und Zinnsalz rosenroth gefällt.

Aus dem grossen Haufen der *Dikotyledonen* habe ich die Blumen aus folgenden Familien untersucht:

2) *Scrophulariae.* Die blassrothen Blumen der Digitalis purpurea enthalten einen Farbestoff, der sich folgendermassen verhält: er ist bräunlichroth, jedoch nur am Boden der Schale, an den Wandungen war er blassrosenroth; seine Lösung in destillirtem Wasser gab mit Bleiessig einen dunkelgelben, mit Bleizucker einen hellgelben Niederschlag.

3) *Labiatae.* Die dunkelrothen Blumen von Monarda coccinea liefern einen herrlich purpurrothen Farbestoff, dessen Lösung durch Bleiessig blaugrün, durch Bleizucker violettroth gefällt wird.

4) *Borragineae.* Der Farbestoff aus den Blumen eines

*) Die rothen Blumen der *Canna indica* enthalten einen violetten Farbestoff, der durch Bleiessig gelbgrün, durch Bleizucker blaugrün gefällt wird.

Digitized by Google

rothblühenden Echium vulgare war bräunlichroth in dichten Lagen und seine Lösung in destillirtem Wasser wurde durch Bleiessig und Bleizucker mit gelber Farbe gefällt.

5) *Synantherеae* *). Die violettrothen Blumen von mehren Species Carduus und Serratula enthalten einen die Wandungen der Schale blasspurpurroth überziehenden Farbestoff, der nur am Boden der Schale bräunlichroth erschien. Seine Lösung schlug Bleiessig schön citronengelb, Bleizucker gelbgrün, Zinnsalz bräunlichgelb nieder.

Die hochorangerothen Blüthen der Cacalia coccinea enthalten keinen dem rothen Farbestoff analogen, sondern einen in Aether löslichen, in Alkohol und Wasser unlöslichen harzähnlichen Stoff, dessen Lösung in Aetzlauge durch Salzsäure zersetzbar ist; dann einen in Alkohol löslichen Farbestoff, der in dünnen Lagen goldgelb, in dichteren braungelb erscheint, durch Säuren heller, durch Alkalien dunkler wird. Er zieht Wasser an, ist leicht löslich in Wasser und wird durch Bleiessig und Bleizucker mit schön gelber Farbe gefällt. Die Blüten der Cacalia verhalten sich also ganz ähnlich den Blumen von Narcissus pseudonarcissus, welche *Caventou* untersucht hat.

6) *Ranunculaceae.* Die blassrosenrothen Blüten von der Gattung Delphinium lieferten einen blassrosenrothen Farbestoff; seine Lösung wird durch Bleiessig und Bleizucker, mit nur geringer Farbenverschiedenheit, gelb gefällt.

7) *Geraniaceae.* Die dunkelrothen Blumen von Geranium sanguineum enthalten einen, in dünnen Lagen tief purpurrothen, in dichteren bräunlich violettrothen

*) Einen hellpurpurrothen Farbestoff lieferten ebenfalls die Strahlenblumen rothblühender *Astern*; er wird durch Bleisalze grüngelb gefällt. Einen dunkelvioletten Farbestoff liefern die purpurrothen Strahlenblumen der *Georginen*; er wird durch Bleisalze grasgrün und dunkelgrün gefällt. Einen dunkelorangerothen Farbestoff geben die feuerrothen Georginen.

Digitized by Google

Farbestoff, dessen Lösung durch Bleisalze schöngelb gefällt wird.

Die hochzinnoberrothen Blüten von verschiedenen Pelargonium-Species enthalten einen herrlich purpurrothen Farbestoff, dessen Lösung durch Bleisalze, Zinnsalz und salpetersaures Quecksilberoxydul Niederschläge giebt, die zwischen blaugrün und gelb nuanciren. Es ist bemerkenswerth, dass die Farbe der Niederschläge der Metallsolutionen in den Lösungen des zinnoberrothen Farbestoffes der Blumen nicht so schön und rein erscheint, als dieses der Fall ist mit den Niederschlägen der Metallsolutionen mit dem purpur- und rosenrothen Farbestoffe.

8) *Malvaceae.* Die Blumen der Malva sylvestris enthalten einen schön violetten Farbestoff, der durch Bleizucker dunkelgrün, durch Bleiessig grünlichgelb, durch Zinnsalz violettroth gefällt wird.

Die Blüten der Alcea rosea geben einen herrlich purpurrothen Farbestoff, der durch Bleiessig dunkelgrün, durch Bleizucker blaugrün, durch Zinnsalz violettroth gefällt wird.

9) *Papaveracae.* Die Blumen von Papaver rhoeas liefern einen dunkelpurpurrothen Farbestoff, der durch Bleiessig blaugran, durch Bleizucker dunkelviolett, durch Zinnsalz hellviolett gefällt wird.

Die Blumen der rothblühenden Impatiens balsamina enthalten einen in dünnen Lagen bräunlich hellrothen, in dickeren gelbbraunen Farbestoff, der durch Bleiessig hellgelb, durch Bleizucker dunkelgelb, durch Zinnsalz orangeroth gefällt wird.

10) *Cruciferae.* Die violettrothen Blüthen der Levkoyen enthalten einen herrlich violetten Farbestoff, der durch Bleiessig grasgrün, durch Bleizucker blaugrün, durch Zinnsalz violettroth gefällt wird.

Die blass violettrothen Blumen von Iberis umbellata liefern einen etwas dunkelvioletten Farbestoff, der durch Bleiessig schön citronengelb, durch Bleizucker hellgrün, durch Zinnsalz schmutzig gelb gefällt wird.

Digitized by Google

11) *Violariae.* Die tief violettrothen Blumen von Viola tricolor enthalten einen herrlich violetten Farbestoff, der durch Bleiessig hellgrün, durch Bleizucker dunkelgrün, durch Zinnsalz violettroth gefällt wird.

12) *Caryophylleae.* Die mit der, in den mannigfachsten Abänderungen rother Farbe prangenden Blumen der Species Dianthus enthalten doch nur *einen*, sich ganz gleich chemisch verhaltenden, Farbestoff. Von den tief braunroth gefärbten Blumen erscheint der isolirte Farbestoff braunroth; er wird durch Bleiessig schön grasgrün, durch Bleizucker blaugrün, durch Zinnsalz violettroth gefällt. Die heller roth gefärbten Blumen geben einen schön dunkelrothen Farbestoff.

Die hochrothen Blumen von Lychnis calcedonica liefern einen carmoisinrothen Farbestoff, der durch Metallsolutionen eben so schmutzig gefärbte Niederschläge giebt, wie der aus Pelargonien.

13) *Myrtaceae.* Die hochrothen Staubfäden von Metrosideros lanceolata liefern einen dunkel carmoisinrothen Farbestoff, der sich hinsichtlich der Farbe der Niederschläge, die in seiner Lösung durch Metallsolutionen entstanden, ganz analog verhält mit den Farbestoffen der Pelargonien, Lychnis calcedonica u. a.

14) *Rosaceae.* Der Farbestoff in den rosenrothen Blumen der Centifolien verhält sich dem Farbestoff in den dunkelrothen Blumen der Rosa cinnamomea und gallica ganz gleich; nur ist ersterer wegen seiner zarteren Farbe durch Wärme leichter zersetzbar. In dickeren Lagen erscheint der Farbestoff bräunlichroth; er wird durch Bleiessig orange, durch Bleizucker gelb, durch Zinnsalz röthlich gelb gefällt.

Ganz gleich verhielt sich der bräunlich rothe Farbestoff aus den Blumen der Potentilla formosa.

15) *Leguminosae.* Aus dieser Familie habe ich die Blumen folgender Gattungen untersucht:

Die blassrosenrothen Blumen des *Lathyrus latifolius* liefern einen hellviolett erscheinenden Farbestoff, dessen

Digitized by Google

Lösung durch Bleiessig und Bleizucker schöngelb, durch Zinnsalz orange gefällt wird.

Die rosenrothen Blumen von *Robinia hispida* liefern einen hellvioletten Farbestoff, der durch Bleiessig citronengelb, durch Bleizucker blaugrün, durch Zinnsalz rothbraun gefällt wird.

Die braunrothen Blumen von *Hedysarum coronarium* geben, was interessant ist, einen Farbestoff der dunkelviolett erscheint.

Nachdem ich mich von der Identität des rothen Farbestoffs in den Blumen aus den verschiedenartigsten Familien überzeugt hatte, schien es mir auch wichtig, besonders in physiologischer Hinsicht, den rothen Farbestoff in anderen Pflanzentheilen zu untersuchen.

Dazu schienen mir die rothgefärbten Bracteen von Melampyrum arvense und die schönrothen Blätter von Cladium bicolor vorzugsweise geeignet. Bei beiden ist der Uebergang des Blattgrüns in den rothen Farbestoff auf das deutlichste ausgedrückt. Die rothen Bracteen, mit verdünnter Salzsäure übergossen, nahmen eine schöne hochrothe Farbe an, mit verdünntem Aetzammonium wurden sie erst grün, dann gelb; ebenso verhalten sich die Blumen der Rosaceae, Papaveraceae, Irideae. Aether blieb ohne Färbung, als die Bracteen mit selbem digerirt wurden. Alkohol färbte sich röthlichgrün; die so weit abgedampfte Tinctur, dass das Blattgrün sich abschied, wurde mit destillirtem Wasser behandelt, welches sich auch sogleich roth färbte. Säuren erhöheten die Farbe, Kalien brachten eine grüne Färbung hervor, die Bleisalze wurden mit schmutzig grauer Farbe gefällt. Der trockene Farbestoff war bräunlichroth und zeigte in seinem übrigen chemischen Verhalten völlige Uebereinstimmung mit dem rothen Farbestoffe der Blumen. Noch weit deutlicher zeigte diese Uebereinstimmung der rothe Farbestoff in den Blättern von Cladium bicolor. Diese Blätter, mit Alkohol digerirt, wurden gänzlich entfärbt und lieferten einen Farbestoff, der, isolirt dargestellt, schön violettroth war, durch Säuren hochroth, durch Alkalien grün gefärbt und durch Bleisalze mit rein gel-

Digitized by Google

ber Farbe gefällt wurde; in seinem übrigen chemischen Verhalten war er gänzlich dem rothen Farbestoffe der Blumen gleich. Diese Versuche zeigen demnach unbezweifelt, dass der rothe Farbestoff sowohl in den Blumen, als auch in den Blättern, ein durch die Lebensthätigkeit der Pflanze verändertes Blattgrün ist. In vielen, unreif grünen, reif, rothen Früchten, sehen wir diese Umwandelung deutlich; allein um auch auf dem Wege des chemischen Versuches mich davon zu überzeugen, habe ich folgende Untersuchungen mit der rothgefärbten Epidermis verschiedener Früchte angestellt.

Die rothe Epidermis der rothen *Herzkirschen* gab, mit Alkohol von 0,835 ausgezogen, einen schön dunkel purpurrothen Farbestoff, der durch Säuren hochroth, durch Kalien grün gefärbt, durch Bleiessig gelb, durch Bleizucker blaugrün, durch Zinnsalz violett gefällt wurde. Sein übriges chemisches Verhalten ist völlig analog dem des rothen Farbestoffes der Blumen.

Die rothen Häute der Beeren von *Ribes rubra* wurden durch Waschen mit destillirtem Wasser von dem sauren Safte befreit, getrocknet, mit Aether, der blos Wachs löste, und mit Alkohol digerirt, der die Häute farblos zurückliess, und nach seiner Verdampfung einen Farbestoff von schön hochrother Farbe lieferte. Bleiessig schlug dessen Lösung grün, Bleizucker bläulichgrau nieder. In allem Uebrigen kam er dem vorhergehenden gleich. Aus den rothen Tegumenten der Früchte von *Sorbus aucuparia* zog Aether sehr viel Wachs aus, welches als gelbliches Pulver erhalten wurde; Alkohol lieferte einen in dünnen Lagen gelbbraunen, in dickeren rothbraunen Farbestoff, der durch Säuren roth, durch Kalien grün, durch Bleiessig gelbgrün, durch Bleizucker schmutziggelb, durch Zinnsalz hell röthlichbraun gefällt wurde.

Da hinsichtlich ihres physiologischen Verhaltens die vom Herbste gelb und roth gefärbten Blätter ganz übereinstimmen mit den Blumenblättern und Früchten, wie *Th. v. Saussure* in seinem reichhaltigen Werke *) gezeigt hat:

*) Chemische Untersuchungen über die Vegetation.

Digitized by Google

so habe ich, um die Identität des färbenden Princips nachzuweisen, der Vollständigkeit halber, die Versuche *Macaire Prinsep's* wiederholt *). Zu dem Ende digerirte ich die vom Herbste zinnoberroth gefärbten Blätter des Lythrum salicaria mit Aether; dieser blieb farblos. Alkohol von 0,835 zog den Farbestoff völlig aus und hinterliess denselben nach seiner Verdampfung mit einer schönen hochrothen Farbe. Seine Lösung wurde durch Bleiessig und Bleizucker schön grün, durch Zinnsalz violettroth gefällt; sein übriges chemisches Verhalten zeigte auch nicht die mindeste Abweichung von dem rothen Farbestoff aus den Blumen und Fruchthüllen u. s. w.

Der rothe Farbestoff in den verschiedenen Pflanzentheilen ist also, obigen Untersuchungen zu Folge, ein und derselbe, hervorgegangen, wie *Schübler* **) sich ausspricht, aus dem durch die Lebensthätigkeit der Pflanze verändertem Blattgrün, mit welcher Ansicht ich völlig einverstanden bin. Denn es finden nur in den grün gefärbten Pflanzentheilen die Functionen des Lebens Statt; in allen anders gefärbten haben selbige aufgehört. Diese haben das Ziel ihrer Bestimmung erreicht, und wie rasch sie ihrer gänzlichen Metamorphose entgegeneilen, sehen wir recht klar an den Blumen und den durch den Herbst gefärbten Blättern. — Die gelbe und blaue Farbe der Pflanzentheile sollen der Gegenstand einer künftigen Abhandlung seyn.

Schlüsslich erlaube ich mir noch einige Bemerkungen über die technische Benützung dieser isolirt dargestellten Farbestoffe. Ich halte dafür, dass selbige mit Gummiwasser angerieben, recht schöne Tuschfarben liefern können. Will man das völlige Eintrocknen der Farbestoffe vermeiden, so setzt man zu der schon sehr concentrirten Lösung des Farbestoffs eine concentrirte Lösung von arabischem Gummi und hebt so die Mischung zum Gebrauch auf. Ich habe auf diese Art die Farbestoffe aus den Nelken, Levkoyen und Klatschrosen dargestellt, und obgleich sie schon seit

*) Jahrb. XXV. 473 ff. auch *Poggendorff's* Ann. XIV. 517 ff.

**) Jahrb. XVI. 285 ff.

Digitized by Google

vier Wochen dem Lichtwechsel ausgesetzt sind, so haben sie noch nichts von ihrer schönen Farbe verloren. Auf einer weissen Porcellanplatte lassen sich aus der Grundfarbe, durch Zusatz von Säuren oder Alkali die verschiedensten Nuancen von Grün und Gelb hervorbringen. Auf Papier getragen halten sich diese Farben schon seit mehreren Wochen unverändert. Ein recht empfindliches Reagens für Säuren und Alkalien habe auch ich in dem alkoholigem Auszuge der Blüten der Malva sylvestris gefunden.

A n h a n g.

Gelehrte Gesellschaften.

1. *Extrait du Programme de la Société Hollandaise des Sciences à Harlem, pour l'Année* 1832.

(Fortsetzung von B. II. H. 2. S. 127.)

La Société répète les dix huit questions proposées dans les années précédentes, pour y répondre

Avant le premier Janvier 1833.

I. „Qu'est-ce que l'on sait actuellement à l'égard de l'origine de ces matières vertes et autres, qui se produisent dans les eaux stagnantes ou à la surface de celles-ci et d'autres corps? Doit-on, d'après des observations bien décisives, considérer ces matières comme des productions végétales ou comme des végétaux d'une structure plus simple? Doit-on les rapporter à la même espèce, ou peut-on en indiquer la différence par des caractères spécifiques? Quelles sont les observations, qui restent encore à faire, surtout par le moyen d'instrumens microscopiques, pour perfectionner la connaissance de ces objets?"

On désire que ce sujet soit éclairci par des observations reitérées, et que les objets observés soient décrits et figurés exactement.

Voyez F. P. Schranck, über die Priestleyische grüne Materie. Denkschriften der Akademie zu München 1811, 1813. — Hornschuch, über die Entstehung und Metamorphosen der niederen vegetalischen Organismen. Nova Acta Physico-medica Acad. Natur. Curios. Tom. X. p. 513. P. J. F. Turpin, Organographie, Mémoires du muséum d'Histoire Naturelle. Tome XIV. p. 15. Treviranus sur le mouvement de la matière verte. Annales des sciences naturelles. Janvier 1827.

Digitized by Google

II. La découverte importante des substances métalloïdes, contenues dans les alcalis, ayant successivement donné lieu à reconnaître de semblabes principes dans les différentes espèces de terres; et ces principes paroissant même faire partie de quelques substances composées, généralement utiles, tels que le *Silicium* et *l'Aluminium* de l'acier indien, nommé *Woots*, la Société demande: „quelle est la meilleure manière de séparer le principe metallique des terres les plus répandues, et quel usage peut on en faire?"

III. „Quelles sont actuellement les différentes manières de rafiner le sucre? Jusqu'à quel point peut-on expliquer par la chimie ce qui a lieu dans ces différens procédés? Peut-on déduire de la connaissance chimique actuellement acquise ou étendue, quelle manière de rafiner le sucre est la meilleure et la plus profitable? On désire aussi la description et l'examen des différentes pratiques qu'on a employées, pour accélerer l'ébullition du syrop de sucre à peu de frais, sans qu'il s'attache à la chaudière?"

IV. „Quelle est la composition des pyrophores? Quelle est la véritable cause de la combustion subite et spontanée, qui a lieu, lorsque ces matières sont exposées à l'air? La solution de cette question étant donnée, peut-elle conduire à expliquer, pourquoi quelques autres substances prennent feu d'elles-mêmes et sans quelles soient allumées? Peut-on en déduire des règles pour prévenir ces combustions spontanées?"

V. L'Ivraie (*Lolium temulentum*) étant la seule plante qui, de toutes les graminées, par sa qualité nuisible, paraît faire exception à l'uniformité et à l'analogie générale des propriétés, par lesquelles la classe des graminées est caractérisée, on demande: „En quoi consiste la qualité malfaisante de l'ivraie? Est-elle constante et inséparable de la nature de ce végétal, ou bien n'est-elle qu'accidentelle ou produite par quelque circonstance particulière? Peut-on, dans ce dernier cas, prévenir la cause de cette propriété nuisible?"

VI. Comme les expériences *d'Arago* ont fait voir, que quelques corps, quand ils sont en mouvement rapide, exercent une influence très remarquable sur l'aimant, la Société désire: „une description exacte de tous les phénomènes qui accompagnent cette action et une explication de ces phénomènes, fondée sur des expériences?"

VII. „Quelle est la meilleure construction des Phares, destinés à être vus de très-loin dans des nuits obscures par les navigateurs? — La Société demande, que l'on réunisse et que l'on compare tout ce qui a été fait et proposé concernant cet objet en d'autres pays, surtout en *Angleterre*, en *France* et en *Italie*; et que l'on discute à fond les questions suivantes: 1°. quel moyen

Digitized by Google

d'éclairage mérite la préférence, celui par des lampes, dites d'Argand, — celui par le gas, préparé de houille, d'huile, ou de quelque autre substance, — ou celui par la chaux, tenue incandescente au moyen de la combinaison d'oxygène et d'hydrogène? — 2°. Quels sont les meilleurs moyens de reunir la lumière dans un ou plusieurs faisceaux? Des lentilles de verre à échelons, ou autres, méritent-elles la préférence, ou faut-il choisir des miroirs paraboliques, ou autres, ou bien devra-t-on combiner les lentilles avec les miroirs, et quelle doit être la construction tant des lentilles, que des miroirs? et 3°. la lumière doit-elle être continue et non colorée, dirigée toujours vers le même point de l'horizon; ou bien doit-elle alterner avec une obscurité complète, ou avec une lumière colorée, et par quel mécanisme peut-on imprimer aux instrumens d'éclairage les mouvemens nécessaires pour produire cette alternation?"

VIII. „D'où a t'-on reçu la première connaissance des propriétes médicinales de plusieurs médicamens simples, soit animaux, végétaux ou fossiles?" On désire connoître l'histoire, surtout de ces medicamens qui sont reconnus être vraiment specifiques, et qui ne sont pas d'une origine trop ancienne, pour en faire quelque indagation.

Les sources, d'où l'on saura tirer l'histoire de la decouverte de quelques remèdes et de la confirmation de leur propriétés médicales, doivent être exactement citées.

IX. La *transfusion de sang* mise en pratique avant deux siècles, surtout en *France*, mais généralement avec des suites très fâcheuses, et depuis entièrement oubliée, a attiré de nouveau, depuis quelque tems, l'attention, surtout des medecins Anglais, et à été couronnée, dans plusieurs cas, de tels succès, que tout ce qui concerne cette opération, paraît mériter une sérieuse considération. C'est pourquoi l'on demande: „1°. Quelle expérience a-t-on faite, dans ces dernières années, de la transfusion de sang, surtout sur le corps humain, et quels sont les résultats qu'elle a produits dans différentes affections morbides? 2°. Est-il suffisamment prouvé par ces résultats, que la transfusion de sang *peut* être utilement mise en pratique, et qu'elle *mérite* de l'être, par préference, dans certains cas? — si *oui*, nommer ces cas, — et prouver que par conséquent elle est digne d'être reçue parmi les secours de l'art de guérir? 3°. A quoi faut-il faire attention, tant en général, que par rapport à l'état individuel du malade, pour pouvoir attendre de cette operation la meilleure réussite, aussi bien dans des cas, dans les quels elle a déjà été pratiquée avec succès, que dans d'autres, dans lesquels l'on croirait pouvoir en faire l'essai avantageusement? 4°. A quoi faut-il faire attention, en

Digitized by Google

général, dans la pratique de la transfusion de sang? Quelle est la meilleure méthode de la pratiquer? Quels sont à cette fin les meilleurs instrumens?"

X. „Quelles sont les proprietés Médicales du principe végétal, dit *Salicine*? Qu'est ce qu'elles ont de commun avec celles de la *Quinine* ou de la *Cinchonine*? Dans quels cas la *Salicine* peut-elle par elle-même, ou bien sa combinaison avec d'autres substances, remplacer la *Quinine* ou la *Cinchonine*? Et qu'est ce que l'expérience a appris concernant la meilleure manière de l'administrer seule ou en combinaison?" La Société désire, que la réponse à ces questions soit confirmée par des observations faites au lit même des malades.

XI. „Quelle est la meilleure méthode de préparer la *Salicine*, découverte, il-y a quelques années, dans l'écorce de quelques Saules et Peupliers? Comment ce principe peut-il en être retiré et purifié de la manière la plus facile et la moins dispendieuse? Quelles sont les espèces de Saule et de Peuplier, qui en fournissent la plus grande quantité? Quels sont les caractères et les moyens de connaître sa pureté? Et quelle est la nature des corps composés, que la Salicine peut former avec d'autres substances?"

XII. Comme la culture du *Rubia Tinctorum* et la préparation de la Garance est d'une grande importance pour l'industrie de quelques Provinces, et qu'en Belgique et ailleurs l'on a taché depuis peu de donner par une préparation plus soignée un plus haut degré de perfection à cette matière colorante; en même tems, qu'en *France* l'on a essayé de séparer le principe colorant rouge de la Garance, afin de l'employer comme matière colorante purifiée; l'on demande: „1°. Comment peut-on, soit par une culture plus soignée du *Rubia Tinctorum*, soit par une préparation perfectionée de la Garance, tirée des différentes parties de cette plante, améliorer cette matière colorante? Et 2°. est-il possible de séparer le principe colorant, dit *Alizarin*, des autres principes composans de la plante par une opération peu couteuse? Et en cas de réponse affirmative, comment ce principe peut-il être employé comme matière colorante?"

XIII. „Est ce que les expériences et les observations, sur les quelles M. *Dutrochet* a fondé une explication de l'ascension et du mouvement des sucs dans les plantes, sont entièrement confirmées, lorsqu'elles sont repetées et multipliées? Pourroit-on, dans de cas, considérer, comme bien fondée, l'explications que M. *Dutrochet* en a deduite? Peut-on appliquer cette explication non seulement à l'ascension et aux autres mouvemens des sucs non préparés des plantes, mais aussi aux sucs préparés, qui sont nommes *sucs propres* par *Malpighius*, et auxquels les derniers physio-

Digitized by Google

logistes ont donné le nom de sucs vitaux. Jusqu'à quel point pourra-t-on confirmer cette theorie de M. *Dutrochet* par des expériences faites sur quelques plantes mêmes?"

XIV. L'importance de l'analyse chimique des végétaux ayant été suffisamment prouvée, dans les derniéres années, surtout par la découverte de plusieurs principes utiles, que les végétaux renferment: et le résultat déjà obtenu de ces recherches faisant espérer, que lorsqu'elles seront poursuivies, on sera conduit à d'autres découvertes non moins importantes, la Société demande: „une instruction succincte et claire de l'analyse chimique des végétaux, ainsi que l'indication des réactifs les plus propres à connaître la composition particulière et les principes les plus essentiels des plantes, sans qu'on ait besoin d'en faire l'analyse complète?"

La Société désire en même tems, qu'on tâche de déterminer, jusqu'à quel point un tel examen chimique peut servir à mieux définir les familles naturelles des plantes, par rapport à la structure, comparée avec la composition matérielle.

XV. „Quel est l'état actuel de la connaissance des cavernes dans les montagnes calcaires, dont on a examiné un grand nombre depuis le commencement du siècle actuel, surtout pour observer, quels ossemens d'animaux antérieurement existans s'y trouvent en plus ou moins grande quantité, et quelle y est leur position? Peut-on trouver, dans ces cavernes, ou dans la situation des ossemens, des signes, dont on pourra déduire, à quoi il faut l'attribuer, que les ossemens de quelques mammifères se trouvent entassés en si grande quantité dans quelques cavernes?"

On désire en réponse à cette question une énumération de toutes les cavernes de montagnes calcaires, examinées jusqu'ici, soit qu'on y ait trouvé des ossemens fossiles ou non; comme aussi une déscription des ossemens différens qui s'y trouvent, et en quoi la position de ceux-ci diffère dans les cavernes différentes, et tout ce qu'on aura observé de plus à leur égard. — On désire aussi une déscription des couches de terrains différentes qui se trouvent dans ces cavernes.

XVI. „Qu'est ce qu'on sait actuellement à l'égard des restes humains que l'on trouve dans l'état fossile? Est-ce que les ossemens d'hommes, que l'on trouve en quelques endroits, soit dans des couches pierreuses, soit dans un terrain meuble, mêlés avec ceux d'autres animaux, dont les espèces n'existent plus, doivent être rapportés avec ceux-ci à la même époque Géologique, ou bien à un tems postérieur?"

La réponse à cette question doit contenir le rapport, la déscription et une comparaison exacte de tous les objets, relatifs au sujet de la question, et observés dans plusieurs pays; et lorsqu'il sera suffisamment prouvé, que ces restes humains datent d'une époque postérieure, on devra déterminer, si dans ce cas on peut supposer avec raison, que ces ossemens n'existent pas non plus ail-

Digitized by Google

leurs parmi les os fossiles d'autres animaux d'espèces éteintes, ou bien si le jugement là dessus doit rester suspendu jusqu'à ce que des recherches ultérieures à faire dans plusieurs contrées de la terre aient fournis plus de matériaux et plus d'éclaircissemens sur cette matière?

XVII. „Quelle est dans les *Pays-Bas* la position Géologique relative des couches de débris végétaux de différentes espèces, tant de celles, qui forment dans plusieurs Provinces les différentes tourbières, que de celles, que l'on observe sur les rivages, et que l'on nomme *des bancs de darry*? Quels sont les restes organiques, dont leurs masses sont composées, et quels sont ceux, qu'elles renferment? La position elle-même, ou la nature des tourbes, comparée à la position, ou bien les restes organiques qu'elles contiennent, peuvent-ils conduire à nous faire connaître l'époque Géologique, à la quelle la déposition de ces matières végétales appartient?"

XVIII. „Jusqu'à quel point est-on actuellement avancé dans la connaissance de la circulation de la sève dans les cellules du tissu celluleux, découverte depuis peu d'années dans quelques plantes? Quelles sont les plantes dans les quelles on peut voir distinctement cette circulation par le moyen d'un des meilleurs microscopes, et qu'est-ce qu'on a observé jusqu'ici à cet égard? Jusqu'à quel point peut-on considérer cette circulation dans les cellules comme bien prouvée dans quelques plantes? Y-a-t-il quelque chose à observer a l'égard de cette circulation dans les cellules, qui conduise à supposer à quelle cause elle pourra être attribuée?"

On désire qu'on ajoute a la réponse une histoire de la découverte et de sa confirmation.

Le prix pour une réponse bien satisfaisante à chacune de ces questions, est une médaille d'or de la valeur de 150 florins, et de plus une gratification de 150 florins d'Hollande, quand la réponse en sera jugée digne. Il faut adresser les réponses, bien lisiblement écrites en Hollandais, Français, Anglais, Latin ou Allemand, en lettres italiques, affranchies, avec des billets de la manière usitée, à M. *Van Marum*, Secrétaire perpetuel de la Société.

La Société a nommé Membres Honoraires:

Sir John Herschel, à Londres.
Dr. David Brewster, à Edinburg.
François Arago, à Paris.
C. A. Rudolphi, Professeur d'Anatomie et de Physiologie à Berlin.
J. G. W. Struve, Prof. d'Astronomie à Dorpat.
J. F. L. Hausmann, Prof. de Geologie à Göttingue *).

*) Einige Nachträge folgen im nächsten Heft.

Digitized by Google

Zur organischen Chemie.

1. *Untersuchung der Giftmasse, womit die Afrikaner ihre Pfeile überziehen; ein Beitrag zur nähern Kenntniss der Pfeilgifte,*

von

Heinrich Erdmann,

Apotheker und Lehrer der Physik und Chemie an der Königl. Thierarzneischule zu Berlin.

Vorbericht.

Vor einiger Zeit ersuchte mich der Herr Dr. Med. *Krebs*, die Giftmasse, deren sich die Afrikaner zur Vergiftung ihrer Pfeile bedienen, einer chemischen Analyse zu unterwerfen. Derselbe hatte nämlich vor ungefähr anderthalb Jahren von seinem, im südlichen Afrika (in Grahams Stadt) als Naturforscher lebenden Bruder, ausser mehreren anderen Naturalien, auch einen auf der Jagd getödteten und in Kochsalzlösung aufbewahrten Buschmann (Buschmanns-Hottentott) nebst den Waffen desselben, für das hiesige Königliche Museum erhalten, und das an den Pfeilen in reichlicher Menge haftende Gift gesammelt. Die mir zur Analyse übergebene Quantität desselben betrug gegen eine Unze.

Bei der nachfolgenden chemisehen Untersuchung war es nicht sowohl Aufgabe, die Bestandtheile des Giftes genau quantitativ zu ermitteln (da dieses von keinem besonderen Interesse seyn dürfte) als vielmehr das giftig wirkende Princip wo möglich isolirt auszuscheiden, und seine Be-

Digitized by Google

schaffenheit näher zu erforschen, um dadurch auf den Ursprung des Giftes, so weit die Resultate der Analyse es gestatten, schliessen zu können.

Es wurde daher bei der Analyse dieses Pfeilgiftes besonders darauf eine vorzügliche Rücksicht genommen, nicht nur sein und seiner Bestandtheile Verhalten zu den chemischen Reagentien zu bestimmen, sondern auch die im Verlaufe der Analyse ausgeschiedenen Stoffe, hinsichtlich ihrer Wirkung auf den thierischen Organismus zu prüfen, um auf diese Weise diejenige Substanz näher kennen zu lernen, welche die tödtende Wirkung dieses Giftes bedingt.

In dieser Beziehung wurden desshalb überall, wo es zur Aufklärung des Gegenstands etwas beitragen konnte, Versuche an lebenden Thieren und zwar vorzüglich an Pflanzenfressern, gemacht *).

I. *Physisches Verhalten des afrikanischen Pfeilgiftes.*

Das afrikanische Pfeilgift bildet eine schwarzbraune, glänzende, ziemlich trockene, zusammenhängende und zähe, zwischen den Fingern sich jedoch erweichende und dann kleberige Masse, welche in ihrer Consistenz und sonstigen äussern Beschaffenheit einem stark eingedickten Pflanzenextracte vollkommen gleicht. Es hat einen eigenthümlichen Geruch, ähnlich dem der bitterstoffhaltigen Extracte, der jedoch beim Erhitzen des Giftes widrig und ekelerregend wird, — und einen bittern scharfen Geschmack. Es besitzt bei + 7,5° R. ein specifisches Gew. = 1,472 **) und ist im Wasser unter Zurücklassung einer geringen Menge eines schwarzen pulverförmigen Bodensatzes (von welchem weiter unten sub VIII.), löslich.

*) Diese Versuche habe ich theils allein, theils in Verbindung mit Herrn Dr. *Krebs* veranstaltet.

**) Wegen der Löslichkeit des Pfeilgiftes im Wasser, wurde sein specifisches Gewicht durch Abwägen im absoluten Alkohol bestimmt und dann auf das des reinen Wassers berechnet.

Digitized by Google

II. *Chemisches Verhalten des afrikanischen Pfeilgiftes.*

Um zunächst sein Verhalten zu den Reagentien zu erforschen, wurde 1 Gramme (= 16,42 pr. Gran) des Pfeilgiftes in 20 Grm. (= 328,40 pr. Gr.) destillirten Wassers, durch Zerreiben in einem Porcellanmörser, aufgelöst, und die Flüssigkeit filtrirt. Die Auflösung war braunschwärzlich von Farbe und gegen das Licht gehalten klar und durchsichtig; dieselbe zeigte auf die Reagenspapiere durchaus keine Einwirkung. Zu den Reagentien, verhielt sie sich folgendermassen:

1) Absoluter Alkohol bewirkte in der Flüssigkeit weiter keine Veränderung als diejenige, dass sie durch die Verdünnung heller wurde.

2) Verdünnte Salpetersäure entfärbte dieselbe ohne Erwärmung; nach einiger Zeit hatte sich eine höchst unbedeutende Menge eines schwärzlichbraunen Bodensatzes gebildet.

3) Kaustisches Ammoniak verursachte keinen Niederschlag, machte aber die Flüssigkeit durch Verdünnung heller.

4) Kaustisches Kali trübte die Flüssigkeit ebenfalls nicht, dieselbe wurde jedoch dadurch heller von Farbe.

5) Kohlensaures Kali verhielt sich ebenso.

6) Salpetersaures Silberoxyd entfärbte die Flüssigkeit und verursachte eine Trübung, später setzte sich ein sich schwärzender Niederschlag ab, der in kaustischem Ammoniak auflöslich war.

7) Salpetersaures Quecksilberoxydul verursachte eine ähnliche Erscheinung wie *ad* 6, bei welcher sich nach und nach ein gelblich grauer Niederschlag abschied, der sich in freier Salpetersäure wieder auflöste.

8) Eisenchlorür färbte die Flüssigkeit grasgrün, wobei sich aus derselben nach und nach ein braungrüner Niederschlag absetzte.

9) Eisenchlorid färbte die Auflösung braungrünlich ohne sie anfangs zu trüben; nach einiger Zeit hatte sich indessen ein schwärzlicher Niederschlag abgesetzt.

Digitized by Google

10) Essigsaurer Baryt gab einen braunen pulverförmigen, in freier Essigsäure auflöslichen Niederschlag.

11) Neutrales so wie basisch essigsaures Bleioxyd erzeugte einen schmutziggrünen Niederschlag, der von freier Essigsäure ebenfalls aufgelöst wurde.

12) Schwefelsaures Kupferoxyd verhielt sich indifferent.

13) Quecksilberchlorid bewirkte einen braunschwärzlichen Niederschlag.

14) Zinnchlorür bewirkte ein bräunliches Präcipitat, welches in freier Salzsäure sich wieder auflöste.

Darauf wurden mit dem Pfeilgift in Substanz noch folgende Versuche angestellt:

a) Ein Theil desselben wurde mit kaustischer Kalilauge gelind erhitzt und der flüssig gewordenen Masse ein mit Salzsäure befeuchtetes Stäbchen genähert, worauf sogleich deutlich sichtbare Nebel von Ammoniak entstanden.

b) Ein anderer Theil des Pfeilgiftes wurde mit Alkohol von 0,82 übergossen und damit anfangs mehrere Tage digerirt, dann aber gekocht. Der Alkohol nahm bei der Digestion nur eine schwach gelbliche Farbe an, beim Kochen mit der Giftmasse färbte er sich aber etwas dunkler, ohne dieselbe jedoch aufzulösen.

c) Ein dritter Theil des Pfeilgiftes wurde mit Schwefeläther von 0,730 zuerst kalt behandelt. Als sich hierbei nach längerer Berührung nichts auflöste und der Aether völlig ungefärbt blieb, wurde das Pfeilgift mit demselben gekocht und die klare nur höchst wenig gefärbte Flüssigkeit zur Trockene eingedunstet. Sie hinterliess eine sehr geringe Menge einer gelblichen caoutchoucartigen im Wasser und Alkohol unlöslichen Substanz, die auf den Organismus indifferent sich verhielt.

d) Ein vierter Theil des Pfeilgiftes wurde mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Schon bei der gewöhnlichen Temperatnr löste sich ein Theil desselben, und bei geringer Erhitzung erfolgte die Auflösung der giftigen Masse, unter Entwickelung von salpeteriger Säure, vollkommen.

Digitized by Google

So viel sich aus den sub 1 bis 14 beschriebenen Reactionen der Auflösung und den sub *a*, *b*, *c* und *d* angegebenen Präliminarversuchen mit der Giftmasse in Substanz schliessen lässt, besteht das Pfeilgift zum grössten Theil aus einem eigenthümlichen, im Wasser vollständig und leicht, in Alkohol aber nur theilweise löslichen Extractivstoffe, der mit einem adstringirenden Princip und einer stickstoffhaltigen Materie verbunden ist.

Wirkung des im Wasser löslichen Theils des Pfeilgiftes auf den lebenden thierischen Organismus.

Um zu erfahren, ob der *ad* 1 erwähnte schwarze pulverförmige Rückstand eine nothwendige Bedingung zur Wirkung des Pfeilgiftes sey, oder ob die davon befreiete Giftmasse auch ohne denselben noch tödtend wirken könne, wurden folgende Versuche angestellt:

Es wurden 2 Grm. (= 32,84 pr. Gr.) des Pfeilgiftes in 40 Grm. (= 656,80 pr. Gr.) destillirten Wassers gelöst, die Flüssigkeit vom pulverigen Stoffe vollkommen klar filtrirt, im Wasserbade bei einer Wärme von + 60° R. abgedampft, und die erhaltene schwarzbraune extractartige Masse an lebenden Thieren versucht.

a) 0,5 Grm. (= 8,21 pr. Gran) dieser Substanz wurden in 4 Grm. (= 65,68 pr. Gr.) destillirten Wassers neuerdings aufgelöst und einem kräftigen vier Wochen alten Kalb in eine am Rücken gemachte Hautwunde gebracht. Die Flüssigkeit wurde in kurzer Zeit resorbirt; das Kalb wurde darauf unruhig, sprang ängstlich umher, fiel jedoch bald unter Zittern nieder, zeigte Neigung zum Erbrechen und eine starke Erweiterung der Pupille, bis es nach Verlauf von 24 Minuten unter Convulsionen starb.

b) Eine gleiche Menge des obigen giftigen Stoffes wurde einem gesunden Schaf auf dieselbe Weise wie ad *a* in eine Wunde gebracht, worauf das Thier unter ähnlichen Erscheinungen und zuletzt an den Extremitäten gelähmt, schon innerhalb 15 Minuten verschied.

Gleiche Versuche wurden noch an 3 Kaninchen veranstaltet; sie boten jedoch dieselben Erscheinungen dar,

Digitized by Google

mit dem Unterschiede, dass der Tod schon nach 10 Minuten erfolgte. Die am andern Tag unternommene Section sämmtlicher Thiere zeigte keine Spur von krankhaften Veränderungen, aus denen sich die Wirkungsart des Giftes näher erklären liesse.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich demnach, dass das Pfeilgift auch ohne die, demselben beigemengte schwarze pulverige Substanz, seine tödtende Wirkung auszuüben vermag, und dass mithin jene kein wesentlicher Bestandtheil sey.

III. *Untersuchung, ob das Pfeilgift einen flüchtigen giftigen Stoff in sich enthalte und ob es durch die Temperatur des siedenden Wassers in seiner Wirkung verändert werde.*

10 Grm. des Pfeilgiftes wurden mit 60 Grm. destillirten Wassers einer Destillation unterworfen und so lange destillirt, bis die Hälfte des angewandten Wassers übergegangen war. Das Destillat betrug 30 Grm., der Rückstand 40 Grm.; derselbe enthielt demnach von den obigen 10 Grm. Pfeilgift das Nichtflüchtige in sich.

Da aus diesem Versuche hervorgehen sollte, ob der giftig wirkende Stoff flüchtiger oder fixer Natur sey und ob er durch die Siedhitze des Wassers vielleicht in seiner Mischung und in seinen Eigenschaften verändert werde, so wurden sowohl mit dem Destillat als mit dem in der Retorte gebliebenen Rückstande Versuche an lebenden Thieren gemacht.

a) Physisches und chemisches Verhalten des wässerigen Destillates.

Das Destillat, welches vollkommen wasserhell und klar war und die Reagenspapiere unverändert liess, verhielt sich übrigens zu mehreren chemischen Reagentien völlig indifferent, indem

1) Salpetersäure,
2) kaustisches Ammoniak,
3) salpetersaures Silber,
4) salpetersaures Quecksilberoxydul,
5) Quecksilberchlorid,

Digitized by Google

6) Galläpfeltinctur,
7) neutrales essigsaures Bleioxyd und
8) Eisenchlorid

durchaus keine bemerkbare Einwirkung auf dasselbe zeigten.

b) Wirkung auf den thierischen Organismus.

Erster Versuch.

8 Grm. (= 131,36 pr. Gran) des wässerigen Destillates wurden einem erwachsenen (zufällig trächtigen) Kaninchen mittelst eines Einschnittes am Rücken zwischen die Haut und Muskeln gebracht. Die Flüssigkeit wurde nach Verlauf von 10 Minuten resorbirt, ohne dass das Thier Zeichen von Schmerz noch sonst einen nachtheiligen Einfluss der Flüssigkeit zu erkennen gab. Das Thier befand sich am anderen Tage noch vollkommen wohl und munter, und hatte während der Nacht 4 lebendige Jungen geworfen; woraus sich demnach ergiebt, dass im wässerigen Destillate der giftige Stoff nicht enthalten ist.

c) Wirkung des von der Destillation gebliebenen wässerigen Rückstandes.

Zweiter Versuch.

4 Grm. (= 65,68 pr. Gran) des flüssigen Rückstandes von der Destillation, die dem obigen zu Folge, das Nichtflüchtige aus 1 Grm. (= 16,42 pr. Gran) des Pfeilgiftes in sich enthielten, wurden auf ähnliche Weise wie beim ersten Versuch, einem lebenden ausgewachsenen Kaninchen zwischen Haut und Muskeln gebracht. Das Thier wurde davon sichtbar afficirt und unruhig, athmete beschleunigt, erbrach sich mehrere Male und starb nach ¼ Stunde unter Zuckungen und Krämpfen.

Aus diesen Versuchen geht unzweideutig hervor, dass die giftig wirkende Substanz nicht flüchtig ist und auch durch anhaltendes Sieden mit Wasser, weder in ihren chemischen Eigenschaften, noch in ihren Wirkungen auf den lebenden Organismus verändert wird.

Digitized by Google

IV. *Behandlung des Pfeilgiftes mit Alkohol.*

5 Grm. (= 82,10 pr. Gran) des Pfeilgiftes wurden mit 50 Grm. (= 821,00 pr. Gr.) Alkohol von 0,82 *Richter* destillirt bis die Hälfte des Alkohols übergegangen war. Das Gift löste sich während der Destillation zwar nicht in dem Alkohol auf, färbte aber denselben gelb und schien sich darin zu erweichen.

Nach dem Erkalten wurde der Destillirapparat aus einander genommen, das weingeistige Destillat in eine Flasche gethan und mit No. 1. bezeichnet; eben so wurde von dem in der Retorte befindlichen Rückstande, die darüberstehende noch spirituöse und gelbbräunlich gefärbte Flüssigkeit abgegossen. Um aus dem Rückstand alles im Weingeist Lösliche auszuziehen, wurde derselbe zu wiederholten Malen so lange mit Alkohol von 0,82 in dem Destillirapparat ausgekocht, bis zuletzt der Alkohol sich nicht mehr färbte, wozu überhaupt noch 50 Grm. Alkohol verwandt wurden. Darauf wurden sämmtliche erkaltete alkoholische Extractionen filtrirt und die Tinctur Behufs der weitern Untersuchung mit der Bezeichnung No. 2. aufbewahrt. Der von der Extraction mit Alkohol übrig gebliebene Rückstand wurde, der damit anzustellenden Versuche halber, unter der Signatur No. 3. ebenfalls zurückgestellt.

Der Zweck dieses Versuches war, zu erforschen

1) ob der giftig wirkende Stoff an Alkohol gebunden vielleicht überdestilliren könne, oder

2) ob derselbe, wenn er auch in diesem Falle nicht flüchtig wäre, durch Alkohol ausziehbar sey, und welche physische und chemische Beschaffenheit er besitze, oder

3) ob das giftige Princip durch die Behandlung mit Alkohol in seiner Mischung und Wirkung verändert werde. Diesem gemäss wurde das geistige Destillat No. 1. die alkoholische Tinctur No. 2 und der Rückstand No. 3. sowohl auf ihr physisches und chemisches Verhalten als hinsichtlich ihrer Wirkung auf den Organismus untersucht.

Nähere Untersuchung des weingeistigen Destillats No. 1.

a) Physisches und chemisches Verhalten.

Das Destillat war vollkommen klar und farblos, be-

Digitized by Google

sass den Geruch und Geschmack des reinen Alkohols und zeigte auf die Reagenspapiere keine Einwirkung. Es liess sich ohne die mindeste Trübung in allen Verhältnissen mit Wasser mischen; eben so verhielt es sich völlig indifferent gegen

kaustisches Ammoniak
kaustisches Kali
Salpetersäure
salpetersaures Silber
Eisenchlorid
Galläpfeltinctur
essigsaures Bleioxyd,

mit welchen Reagentien es durchaus sich nicht trübte. So viel sich aus diesem chemischen Verhalten schliessen lässt, ist in dem weingeistigen Destillate nichts fremdartiges aufgelöst enthalten.

b) Wirkung des weingeistigen Destillats auf den Organismus.

4 Grm. (= 65,68 pr. Gran) derselben wurden einer lebenden Taube auf die bereits angegebene Weise unterhalb des Halses zwischen Haut und Muskeln gebracht und nach einiger Zeit resorbirt. Die Flüssigkeit zeigte jedoch gar keine nachtheilige Einwirkung, indem das Thier vollkommen munter blieb, so dass es den Tag darauf, noch zu einem andern Versuche benutzt werden konnte.

Dieser Versuch beweist demnach, dass der giftig wirkende Stoff auch in Verbindung mit Alkohol sich nicht verflüchtigen könne, und somit nicht etwa in einem ätherischen Oel, einer flüchtigen, giftigen Säure, oder einem scharfen kampherartigen Stoffe bestehe.

Verhalten der weingeistigen Tinctur No. 2.

a) Physisches und chemisches Verhalten.

Dieselbe war klar und gelbbräunlich gefärbt, und mit Wasser in jedem Verhältniss ohne Trübung mischbar. Die Reagenspapiere wurden durch die Tinctur nicht verändert; zu den Reagentien verhielt sie sich jedoch folgendermassen:

1) kaustisches Ammoniak färbte die Tinctur dunkler, ohne sie zu trüben;

Digitized by Google

2) kaustisches Kali bewirkte einen gelblichen Niederschlag, der sich in überschüssigem Kali wieder auflöste.

3) Salpetersaures Silberoxyd verursachte sogleich eine Fällung. Das Präcipitat war in freier Salpetersäure unlöslich, kaustisches Ammoniak löste dasselbe sogleich auf, wobei eine eigenthümliche merkwürdige Erscheinung eintrat. In dem Augenblicke nämlich, wo das kaustische Ammoniak das Präcipitat auflöste, erschien die Flüssigkeit vollkommen hell und klar, wurde aber sogleich bräunlich, dann noch dunkler gefärbt, darauf trübe und undurchsichtig und zuletzt schwarz. Diese Erscheinung fand so schnell statt, dass das Auge derselben kaum zu folgen vermochte.

4) Salpetersaures Quecksilberoxydul gab damit einen gelblich weissen Niederschlag, der in freier Salpetersäure nur sehr wenig löslich war.

5) Essigsaurer Baryt trübte die Flüssigkeit, aus der sich bald ein gelblicher Niederschlag absetzte.

6) Essigsaures Bleioxyd (neutrales) erzeugte in der Tinctur einen weisslichen, in freier Essigsäure löslichen Niederschlag.

7) Kleesaures Kali und kleesaures Ammoniak fällten die Flüssigkeit nur wenig.

8) Zinnchlorür zeigte keine Einwirkung.

9) Eisenchlorür und Eisenchlorid bewirkten, ersteres eine etwas hellere, letzteres eine dunklere, schwarz grüne Färbung; aus den trüben und undurchsichtigen Flüssigkeiten setzte sich nach einiger Zeit ein schwarzgrüner Niederschlag ab.

10) Gallustinctur liess die Flüssigkeit klar und unverändert.

So viel sich aus dem hier beschriebenen chemischen Verhalten und besonders aus den sub 9 und 10 angeführten Reactionen folgern lässt, enthält die alkoholische Tinctur ein adstringirendes Princip in sich aufgelöst.

b) Wirkung der weingeistigen Tinctur auf den lebenden Organismus.

2 Grm. (= 32,64 pr. Gran) dieser Flüssigkeit wurden einem lebenden Kaninchen, auf ähnliche Weise wie früher,

Digitized by Google

in eine Hautwunde am Halse gebracht. Sehr bald traten heftige Zufälle, Neigung zum Erbrechen, Krämpfe, Zuckungen und Lähmung der hintern Extremitäten ein, und das Thier starb unter Convulsionen während 10 Minuten.

Wenn gleich aus diesem Versuche schon hervorgeht, dass das wirksame Princip des Pfeilgiftes in der alkoholischen Tinctur sich aufgelöst befindet, so schien es doch nicht uninteressant, mehrere Versuche darüber anzustellen und namentlich zu versuchen, ob der im Alkohol gelöste giftige Stoff, auch in isolirter Form, d. h. vom Alkohol befreit, dieselbe Wirkung wie vorher besitze, damit auf diese Weise ein ganz reines Resultat über diesen Stoff, sowohl hinsichtlich seiner chemischen Beschaffenheit als auch seiner Wirkung, erhalten werde.

Diesem gemäss wurde die alkoholische Tinctur im Wasserbade bei einer gelinden Wärme von + 50° R. abgedunstet, wobei eine gelbbräunliche, zähe Substanz von weichharziger Beschaffenheit zurückblieb, die aus der Luft nach und nach Feuchtigkeit anzog, sich im Wasser zum grössten Theil auflöste mit Zurücklassung einiger harzigen Theile. Im wässerigen Weingeiste löste sich dieselbe leicht und vollkommen, hingegen im kalten so wie kochenden absoluten Alkohol nur wenig auf. In kaustischer Kalilauge war die Substanz löslich; damit erwärmt entwickelte sich freies Ammoniak, welches durch ein daran gehaltenes, mit Salzsäure befeuchtetes, Stäbchen deutlich erkannt werden konnte. Concentrirte so wie verdünnte Salpetersäure lösten den Stoff, erstere unter Entwickelung von salpeteriger Säure auf; in der mit Wasser verdünnten Auflösung bewirkte salpetersaures Bleioxyd keinen Niederschlag.

Die wässerige Lösung dieser harzigextractiven Substanz, die nach dem Filtriren schön goldgelb gefärbt erschien, verhielt sich zu den Reagentien übrigens in allen Puncten übereinstimmend mit der geistigen Tinctur, deren Reactionserscheinungen oben speciell angeführt worden sind, wesshalb sie hier übergangen werden können.

Digitized by Google

Wirkung der aus der geistigen Tinctur des Pfeilgiftes erhaltenen harzigextractiven Substanz auf den lebenden thierischen Organismus.

Erster Versuch.

0,5 Grm. (= 8,21 pr. Gran) der harzigextractiven Substanz wurden mit 4 Grm. (= 65,68 pr. Gran) destillirten Wassers in einem kleinen Porcellanmörser zerrieben und die Hälfte der gelben flockigen Flüssigkeit (die mithin nur 0,25 Grm., oder 4,10 pr. Gran, jenes harzig extractiven Stoffes in sich enthielt), auf die schon mehrmals angegebene Weise einem gesunden Kaninchen in eine am Rücken gemachte Hautwunde, gebracht. Das Thier, welches die Flüssigkeit bald resorbirte, wurde unruhig und ängstlich, athmete beschwerlich mit deutlich fühlbaren heftig klopfendem Herzschlage, der zuletzt sogar hörbar wurde, zeigte Neigung zum Erbrechen, fiel um, indem es an den hintern Extremitäten gelähmt war und starb, ehe noch 5 Minuten verflossen waren, unter klonischen Krämpfen.

Zweiter Versuch.

Ein ähnlicher Versuch dieser Art, wurde mit der übrig gebliebenen Hälfte jener Flüssigkeit, an einer lebenden Taube gemacht, bei welcher dieselben Erscheinungen, wie bei dem Kaninchen, und auch das hörbare Herzklopfen wahrgenommen wurde *). Die Taube starb, nachdem sie mehrere Male durch Erbrechen einen grünlichgelben zähen Schleim und durch Laxiren, flüssige, weissgelbliche Exkremente entleert hatte, im gelähmten Zustande nach weniger als 5 Minuten.

Diese Versuche beweisen demnach zur Genüge, dass die näher beschriebene harzigextractive Substanz den tödtenden Stoff des Pfeilgiftes in sich enthält, und dass dieser durch Alkohol von 0,82 völlig ausziehbar ist, was auch durch das indifferente Verhalten des von der weingeistigen Extraction gebliebenen Rückstandes No. 3, bestätigt wird.

*) Durch das heftig gegen die Wirbelsäule pochende Herz, wurde ein Schall erregt, der demjenigen völlig gleich war, den zwei harte, an einander schlagende Körper, hervorbringen.

Digitized by Google

Wirkung des von der alkoholischen Extraction des Pfeilgiftes übrig gebliebenen, mit No. 3. bezeichneten Rückstandes auf den Organismus.

Der von dem Auskochen des Pfeilgiftes mit Alkohol übriggebliebene Rückstand No. 3 der dem Gewichte nach ungefähr 3,5 Grm. (= 57,47 pr. Gran) betrug und, durch Trocknen in gelinder Wärme, vom anhängenden Alkohol befreiet worden war, wurde mit wenigem Wasser angerührt, wobei er sich grösstentheils auflöste. 4 Grammen (= 65,68 pr. Gran) der schwärzlichbraunen etwas trüben Flüssigkeit, wurden einem lebenden Kaninchen in eine Wunde am Rücken gebracht. Dieselben zeigten jedoch, nachdem sie vom Thierkörper aufgenommen worden waren, nicht die mindeste nachtheilige Wirkung, indem das Thier munter blieb, frass und am andern Tage sich noch eben so wohl befand, wie vor und während des Versuchs.

Dies indifferente Verhalten des erwähnten Rückstandes beweist daher ebenfalls, dass der Alkohol den Giftstoff aus dem Pfeilgifte völlig ausgezogen habe.

V. *Behandlung des Pfeilgiftes mit Essigsäure.*

5 Grm. (= 82,10 pr. Gran) des Pfeilgiftes wurden mit 10 Grm. (= 164,20 pr. Gran) stärkster Essigsäure und 40 Grm. (= 656,80) destillirten Wassers übergossen und einer Destillation unterworfen, bei welcher 40 Grm. Flüssigkeit übergezogen wurden.

Die Absicht bei dieser Destillation war, zu erfahren, ob der giftig wirkende Stoff ohne Zersetzung an eine Säure gebunden werden könne und ob er in Verbindung mit Essigsäure flüchtig sey oder nicht.

Nähere Untersuchung des essigsauren Destillats.

a) Physisches und chemisches Verhalten.

Das Destillat war vollkommen klar und wasserhell, besass den Geruch und Geschmack verdünnter Essigsäure und liess sich ohne Trübung mit Wasser verdünnen. Gegen die Reagentien verhielt es sich indifferent, indem

Digitized by Google

1) essigsaurer Baryt
2) essigsaures Bleioxyd
3) salpetersaures Silberoxyd
4) Quecksilberoxydul, salpetersaures
5) oxalsaures Ammoniak
6) oxalsaures Kali
7) kaustisches Ammoniak
8) kaustisches Kali
9) Eisenchlorid
10) Quecksilberchlorid
11) Zinnchlorür, und
12) Gallustinctur

darin keine wahrnehmbaren Veränderungen hervorbrachten.

b) Wirkung auf den thierischen Organismus.

Einer Taube wurden 4 Grm. (= 65,68 pr. Gran) der überdestillirten essigsauren Flüssigkeit in eine am Rücken zwischen Haut und Muskeln gemachte Höhlung gegossen. Die Flüssigkeit wurde in einiger Zeit, ohne dass man eine nachtheilige Wirkung wahrnehmen konnte, absorbirt, und das Thier blieb vollkommen munter; ein Beweis dafür, dass in dem Destillate nichts von dem giftigen Stoff enthalten war, und dass derselbe auch in Verbindung mit Essigsäure nicht flüchtig ist.

Nähere Untersuchung des flüssigen Rückstandes von der Destillation des Pfeilgiftes mit Essigsäure.

Die von der Destillation zurückgebliebene Flüssigkeit, welche 15 Grm. (= 246,30 pr. Gran) am Gewichte betrug, war bräunlich von Farbe, trübe und wurde desshalb filtrirt; der auf dem Filter bleibende Rückstand wurde mit verdünnter Essigsäure ausgesüsst und darauf in gelinder Wärme getrocknet.

a) Physisches und chemisches Verhalten.

Die filtrirte Flüssigkeit, die auf das Lackmuspapier noch deutlich sauer reagirte, war braun gefärbt, und klar. Sie liess sich mit Wasser und Alkohol mischen ohne sich zu trüben, und zeigte mit den verschiedenen Reagentien in Berührung gebracht, folgende Erscheinungen:

Digitized by Google

1) Essigsaurer Baryt verursachte in der Flüssigkeit eine Trübung; nach einiger Zeit hatte sich ein schwärzlich grauer Niederschlag abgesetzt, der in freier Essigsäure sich wieder auflöste.

2) Essigsaures Bleioxyd bewirkte sogleich einen gelblichgrauen, später grünlichgrau gefärbten Niederschlag, der durch hinzugesetzte Essigsäure wieder aufgelöst wurde.

3) Kaustisches Ammoniak färbte die Flüssigkeit braunroth, ohne sie zu fällen.

4) Kaustisches Kali verhielt sich ebenso, nur war die Färbung etwas heller wie ad 3.

5) Gallustinctur gab mit der Flüssigkeit sogleich einen schwarzgrauen flockigen Niederschlag, der im Alkohol nicht löslich war, in verdünnter Salpetersäure sich aber auflöste.

6) Eisenchlorid färbte die Flüssigkeit sogleich schwarzgrün; nach einiger Zeit hatte sich ein schwärzliches Präcipitat abgeschieden.

7) Zinnchlorür erzeugte einen gelblichweissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag.

8) Salpetersaures Silberoxyd verursachte einen graubraunen sich schwärzenden Niederschlag, der sich in kaustischem Ammoniak unter ähnlichen Erscheinungen auflöste, als bereits bei der Reaction der weingeistigen Tinctur sub 3, angeführt worden sind.

9) Salpetersaures Quecksilberoxydul, gab mit der Flüssigkeit einen gelblichgrauen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag.

10) Quecksilberchlorid verursachte nur eine schwache Trübung; nach einiger Zeit hatte sich eine geringe Menge eines gelblichen Präcipitats abgeschieden, welches in Salzsäure löslich war.

11) Oxalsaures Kali gab mit der Flüssigkeit einen gelblichweissen Niederschlag, der in Salpetersäure leicht löslich war.

12) Oxalsaures Ammoniak zeigte dasselbe Verhalten.

Digitized by Google

b) Wirkung des essigsauren flüssigen Rückstandes auf den Organismus.

Erster Versuch.

2 Grm. (32,84 pr. Gran) der sauren Flüssigkeit wurden einer Taube in eine auf dem Rücken gemachte Wunde gebracht. Das Thier schien anfangs von der Flüssigkeit nicht krankhaft afficirt zu werden; später zeigte jedoch dasselbe Unruhe, Neigung zum Erbrechen, welches auch im Laufe des Versuchs mehrere Male krampfhaft mit gleichzeitiger Darmentleerung erfolgte. Zuletzt trat Lähmung des Hintertheils ein, und ehe $\frac{3}{4}$ Stunden verflossen waren, starb das Thier unter Convulsionen. Die langsame Wirkung bei diesem Versuche, dürfte wohl nur der geringern Quantität der angewandten giftigen Flüssigkeit zuzuschreiben seyn.

Zweiter Versuch.

Um auch den beim Filtriren der essigsauren Flüssigkeit übrig gebliebenen oben erwähnten Rückstand hinsichtlich seiner Wirkung näher zu prüfen, wurde noch folgender Versuch veranstaltet:

1 Grm. (= 16,42 pr. Gran) des getrockneten Rückstandes wurden mit 2 Grm. (= 32,84 pr. Gran) destillirten Wassers in einem Mörser zerrieben und einer Taube auf ähnliche Weise wie oben in eine Wunde gebracht. Die Flüssigkeit wurde ohne irgend einen Nachtheil absorbirt, und das Thier blieb völlig gesund und munter.

Aus den beiden so eben näher beschriebenen Versuchen mit der sauren, von der Destillation des Pfeilgiftes mit Essigsäure zurückgebliebenen Flüssigkeit, ergiebt sich, dass der giftige Stoff durch die Essigsäure aus dem Pfeilgifte völlig ausgezogen worden ist, und dass der dabei übriggebliebene Rückstand, indifferent sich verhält.

VI. *Untersuchung, ob in dem Pfeilgifte vielleicht ein Alkaloid enthalten ist, welches seine schädliche Wirkung verursacht.*

Da nach den Angaben mehrerer Chemiker, wie z. B. *Caventou*, *Pelletier*, *Witting*, *Buchner* u. A., die sich mit

Digitized by Google

der chemischen Untersuchung der ostindischen und amerikanischen Pfeilgifte beschäftigten, in den Pfeilgiften, namentlich im *Upas tieuté* ein Alkaloid, und zwar Strychnin an Igasursäure gebunden, enthalten seyn soll, welches die giftige Wirkung bedingt: so schien, besonders in Rücksicht auf das chemische Verhalten und die Wirkung der wässerigen, weingeistigen und essigsauren Auflösung dieses afrikanischen Pfeilgiftes, die Annahme nicht unstatthaft, dass auch bei diesem Gifte die Wirkung von einem solchem Stoffe herrühren könne.

Um daher die Pflanzenbasis, wenn eine solche in dem Gifte wirklich vorhanden, zu isoliren, wurde auf die (sub IV) beschriebene Weise, durch Extraction mit Alkohol von 0,82 und gelindes Eindampfen, eine grössere Menge jener harzig-extractiven Substanz aus dem Pfeilgift ausgeschieden.

Diese wurde dann mit Wasser und gebrannter Magnesia eine Zeit lang gekocht, die Flüssigkeit filtrirt und der Rückstand auf dem Filter so lange mit Wasser ausgesüsst, als dasselbe sich färbte. Hierauf wurde derselbe in gelinder Wärme getrocknet, und, mit *a* bezeichnet, einstweilen zurückgestellt, die abfiltrirte und die beim Aussüssen erhaltene Flüssigkeit aber zusammen im Wasserbad eingedunstet. Sie hinterliess eine bräunlichgelbe extractartige Masse von bitterm Geschmacke, die in ihrem physischen und chemischen Verhalten der oben sub IV beschriebenen harzig-extractiven Substanz glich, jedoch im Wasser vollkommen und leicht löslich war, und Behufs eines an einem Thiere damit anzustellenden Versuches (sub *b*) aufbewahrt wurde.

Der getrocknete Rückstand *a*, der die vermuthete Pflanzenbasis nun in sich enthalten musste, wurde mit Alkohol von 0,806 dreimal gut ausgekocht und filtrirt; die erhaltenen, weingeistigen Tincturen, die ungefärbt erschienen, im Wasserbad abgedunstet, und die concentrirte Flüssigkeit dann dem allmäligen Selbstverdunsten überlassen, worauf eine höchst unbedeutende Menge einer harzigen Substanz zurückblieb, welche jedoch keine Spur von Krystallisation zeigte.

Digitized by Google

Diese nach der Verdunstung des Alkohols zurückgebliebene Substanz war im Wasser fast gar nicht, in kaltem starken Alkohol sehr schwer löslich, zeigte, mit Salpetersäure in Berührung gebracht, keine bemerkliche Reaction, die auf die Gegenwart des Strychnins hätte hindeuten können, und glich einem harzigen Stoffe.

Wirkung dieser Substanz (*a*) auf den thierischen Organismus.

Die ungefähr 0,2 Grm. (= 3,284 pr. Gran) betragende Substanz, wurde mit etwas Alkohol zerrieben und einem ausgewachsenen Hahn in eine Hautwunde gebracht. Es zeigte sich jedoch gar keine Einwirkung und das Thier blieb völlig munter und gesund.

Wirkung der extractiven Substanz (*b*) auf den thierischen Organismus.

Einer grossen und kräftigen Katze wurde 1 Grm. (= 16,42 pr. Gran) jener Substanz, die in einer geringen Menge Wassers aufgelöst war, in eine Wunde am Rücken gebracht. Nach kurzer Zeit wurde die Katze unruhig, lief herum, schrie öfters ängstlich auf, bekam ein krampfartiges Schlucken (*singultus*) und Neigung zum Erbrechen, welches darauf auch mit grosser Anstrengung mehrere Male erfolgte, während jedoch jenes krampfartige Schlucken später noch fortdauerte; zuletzt traten Schwindel, Convulsionen und Darmentleerung ein, bis, nach Verlauf einer halben Stunde, der Tod mit vorangegangener Lähmung erfolgte.

Wenn gleich aus diesen Versuchen hervorgeht, dass eine Pflanzenbasis, namentlich Strychnin und Brucin, in dem Gifte nicht enthalten ist, und dass seine Wirkung besonders den im Wasser leicht löslichen Theilen jenes harzigen Extractivstoffs angehört, so hielt ich es doch nicht für überflüssig noch auf andere Weise die Ausscheidung des Giftstoffs aus der (sub IV beschriebenen) harzig-extractiven Substanz zu versuchen.

Digitized by Google

VII. *Versuch, ob der in der harzig-extractiven Substanz enthaltene giftige Stoff an Bleioxyd gebunden und auf diese Weise ausgeschieden werden könne.*

Zu diesem Zwecke wurden 4 Grm. (= 65,68 pr. Gr.) der (sub IV. ausführlicher erwähnten) harzig-extractiven Substanz in destillirtem Wasser aufgelöst, und die Auflösung filtrirt, wobei die harzigen Theile zurückblieben.

1) Die bräunlichgelbe klare Flüssigkeit wurde mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyde so lange versetzt, als ein Niederschlag entstand; nachdem derselbe sich abgesetzt hatte, wurde die Flüssigkeit filtrirt und der Niederschlag mit Wasser gut ausgesüsst. Die von dem Bleipräcipitat abfiltrirte Flüssigkeit erschien fast ungefärbt, völlig klar und röthete (wegen der darin vorhandenen freien Essigsäure) das blaue Lackmuspapier. Zur Entfernung des etwa im Ueberschusse zugesetzten essigsauren Bleioxydes, wurde durch dieselbe ein Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange geleitet, als eine Fällung Statt fand. Hierauf wurde von Neuem filtrirt und die nun völlig wasserhelle Flüssigkeit bis zur Consistenz eines dünnen Syrups behutsam verdunstet, wobei sie sich jedoch allmälig gelblich und zuletzt gelblichbraun färbte. Sie wurde Behufs des an einem Thiere damit anzustellenden Versuchs mit *a* bezeichnet, und einstweilen aufbewahrt. Zu bemerken ist noch, dass in dieser concentrirten Flüssigkeit keine Spur einer Krystallisation, so wie überhaupt keine Ausscheidung eines festen Stoffes wahrgenommen werden konnte, obschon dieselbe mehrere Tage hindurch an einem kühlen Orte stehen blieb.

2) Das auf dem Filter befindliche Bleipräcipitat wurde nun in einem Cylinder mit einer, zur gehörigen Vertheilung hinlänglichen, Menge Wassers übergossen und zur Abscheidung des Bleioxydes sodann mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nachdem, bei längerem Hindurchleiten dieses Gases, das Bleipräcipitat vollkommen zersetzt worden war, wurde die gelbliche Flüssigkeit von dem schwarzbraunen Niederschlag abfiltrirt, und durch gelindes Eindampfen im

Digitized by Google

Wasserbade so weit concentrirt, dass ungefähr 6 Gramme (= 98,52 pr. Gran) davon übrig blieben. Obschon die eingedampfte bräunliche Flüssigkeit durch die Reagenspapiere weder ein saures noch basisches Verhalten zu erkennen gab, so versuchte ich dennoch, indem ich einen Theil davon mit ein wenig Essigsäure und einen andern Theil mit etwas verdünnter Salpetersäure vermischte, und beide Mischungen für sich auf Uhrgläschen der Selbstverdunstung überliess, einen krystallinischen Stoff zu erhalten, was jedoch nicht glückte; auch gelang diess eben so wenig bei der freiwilligen Verdunstung eines Theiles der Flüssigkeit, der unvermischt blieb. Der nach dem Verdunsten übrig gebliebene Rückstand war bei allen drei Versuchen extractartig. Der Rest der Flüssigkeit, deren Wirkung auch an einem Thiere versucht werden sollte, wurde mit der Bezeichnung β einstweilen zurückgestellt.

Wirkung der sub 1 *und* 2 *erhaltenen Stoffe auf den thierischen Organismus.*

Erster Versuch mit der Flüssigkeit α.

Die ungefähr 2 Grm. (= 32,84 pr. Gran) betragende bräunlichgelbe Flüssigkeit wurde einer Taube in eine Rückenwunde gebracht, worauf der Tod unter den schon öfter beschriebenen Erscheinungen in 5 Minuten schon erfolgte.

Zweiter Versuch mit der Flüssigkeit β.

Die von der Zersetzung des Bleipräcipitats mit Schwefelwasserstoffgas noch vorhandene, der Menge nach ebenfalls gegen 2 Grm. betragende Flüssigkeit wurde auf ähnliche Weise wie sub α an einer lebenden Taube versucht; der Erfolg war derselbe und das Thier starb nach 5 Minuten.

So viel sich aus den so eben beschriebenen Versuchen entnehmen lässt, ist der in der harzig-extractiven Substanz enthaltene giftige Stoff ein amphoterer und weder mit deutlich hervortretenden basischen, noch sauren Eigenschaften begabt, und es ist wahrscheinlich, dass die giftige Wirkung von einem darin vorhandenen, nicht genau zu bestimmenden animalischen Stoffe herrühre, da die Gegenwart einer

Digitized by Google

stickstoffhaltigen Substanz schon oben (sub II und IV) nachgewiesen wurde.

VIII. *Untersuchung des oben sub No. I. erwähnten, beim Filtriren der wässerigen Lösung des Pfeilgiftes zurückbleibenden, pulverförmigen Sediments.*

Dieses Sediment, von welchem 3 Grm. (= 49,26 pr. Gr.) des Pfeilgiftes 0,44 Grm. (= 7,22 pr. Gr.) in sich enthalten, bildet ein schwarzes, leichtes, geruchloses Pulver, welches einen bittern Geschmack besitzt und sowohl in kaltem, als kochendem Alkohol von 0,82 unauflöslich ist. In kochender Aetzkalilauge löste sich sehr wenig davon auf, wobei die Lauge sich braun färbte, unter Entwickelung von Ammoniak, welches durch ein daran gehaltenes, mit Salzsäure befeuchtetes Stäbchen deutlich wahrgenommen wurde; die verdünnte und filtrirte alkalische Flüssigkeit gab beim Zusatze von Salz-, Salpeter- und Essigsäure keinen Niederschlag. Mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, löste sich das schwarze Sediment unter Entwickelung von salpeteriger Säure auf; zugesetztes kaustisches Ammoniak und Kali bewirkten in der Auflösung keine Fällung.

Ein Theil des schwarzen Sedimentes wurde in einem kleinen Platintiegel eingeäschert; dasselbe verbrannte unter Entwickelung eines brenzlichen ammoniakalischen Geruchs, und hinterliess eine bräunliche, in Wasser theilweis, in Salzsäure völlig auflösliche Asche, die aus Kali- und Natronsalzen und Eisenoxyd bestand.

Aus einem mit dem schwarzen Sediment an einer Taube veranstalteten Versuch ergab sich dasselbe als indifferent auf den thierischen Organismus.

IX. *Prüfung des Pfeilgifts auf darin enthaltene feuerbeständige Bestandtheile.*

2 Grm. (= 32,84 pr. Gran) des Giftes wurden in einem Platintiegel verbrannt, wobei dasselbe unter Aufblähen verkohlte und einen stinkenden Geruche nach brenzlich-öligem Ammoniak, ähnlich dem stickstoffhaltiger Substan-

Digitized by Google

zen, verbreitete. Die Kohle erschien glänzend und an manchen Stellen schön blau gefärbt; sie gab nach anhaltendem Glühen 0,20 Grm. (= 3,284 pr. Gran) einer gelblichgrauen Asche. Diese löste sich im Wasser zum grössten Theil auf, mit Zurücklassung eines gelblichen, in Salzsäure leicht löslichen Pulvers, und bestand aus

Kali
Natron
Kalkerde und
Eisenoxyd,

gebunden an

Kohlensäure
Salzsäure und
Schwefelsäure.

X. *Zusammenstellung der durch die Analyse gewonnenen Resultate.*

Zufolge dieser chemischen Untersuchung enthält das afrikanische Pfeilgift als nähere Bestandtheile:

1) Einen in Wasser, wässerigem Weingeist und verdünnter Essigsäure löslichen, mit einer stickstoffhaltigen (höchst wahrscheinlich animalischen) Materie verbundenen harzigen Extractivstoff, welcher allein die giftige Wirkung bedingt.

2) Ein adstringirendes Princip, welches die Eisensalze schwärzlich fällt;

3) Eine geringe Menge eines in Aether löslichen cautschoucartigen Stoffes, ohne bemerkliche Wirkung auf den Organismus; und

4) eine schwarze, pulverige, indifferente Substanz von bitterm Geschmacke.

Die Asche des Pfeilgifts enthielt: Kali, Natron, Kalkerde und Eisenoxyd, gebunden an Kohlensäure, Salzsäure und Schwefelsäure.

Vergleicht man die physischen und chemischen Eigenschaften und die Art der Wirkung dieses afrikanischen Pfeilgiftes mit dem Verhalten anderer bekannter und bereits näher untersuchter Pfeilgifte, so zeigt dasselbe am meisten Aehnlichkeit mit dem amerikanischen Pfeilgift *Urari*

Digitized by Google

(*Wourali*, *Woorara*, *Curara*), und vorzüglich mit demjenigen, welches in Ostindien unter dem Namen „*Upas anthiar*“ bekannt ist, aus welchem letztern die französischen Chemiker *Caventou* und *Pelletier* jedoch ebenfalls kein Alkaloid erhielten, obgleich sie darin ein solches vermutheten. *Witting* glaubt, später damit angestellten Versuchen gemäss, annehmen zu dürfen, dass Strychnin der wirksame Stoff des *Upas anthiar* sey, wogegen aber die Wirkungsart desselben zu sprechen scheint, welche dem des afrikanischen Pfeilgiftes sich analog verhält.

Die Wirkung des Strychnins und seiner Verbindungen äussert sich nämlich auf den thierischen Organismus besonders durch *tonischen* Krampf (*Tetanus*), das afrikanische Pfeilgift aber erregt, ähnlich dem *Upas anthiar*, nach den vielfältig damit an Thieren angestellten Versuchen, *klonische* Krämpfe oder Convulsionen, Erbrechen, Schwindel, Lähmung u. s. w., und es ist demnach schon hieraus auf die Abwesenheit des Strychnins im afrikanischen Pfeilgifte zu schliessen, welche auch durch die chemische Untersuchung näher bestätigt wurde.

So weit es die chemische Analyse erlaubt, dürfte hinsichtlich des Ursprunges des afrikanischen Pfeilgiftes die Vermuthung aufzustellen seyn, dass dasselbe der eingedickte Saft scharfer (vielleicht zur Familie der *Euphorbiaceen* gehörender) Pflanzen sey, dem wahrscheinlich noch anderweite scharfe Pflanzenstoffe, wie z. B. Pfeffer, die Früchte von *Capsicum*, oder dergleichen, oder auch mit einem scharfen Stoffe begabte Insecten, oder giftige Stoffe von Amphibien z. B. Schlangen, Eidechsen u. s. w. zugesetzt werden.

Uebrigens ist der darin enthaltene giftige Stoff ziemlich fixer und durch die chemische Behandlung nicht leicht veränderlicher Natur; auch scheint er durch äussere Einflüsse, wie z. B. Wärme, Kälte, Luft und Feuchtigkeit fast gar keine Veränderung zu erleiden, indem das afrikanische Pfeilgift (analog den anderen Pfeilgiften) in dem Zustande, wie es an den Pfeilen haftet, auch nach mehreren Jahren noch seine giftige Wirkung in einem bedeutenden Grade

Digitized by Google

besitzt, wie die damit angestellten Versuche zur Genüge beweisen.

Versuch, ob das Pfeilgift durch Behandlung mit Chlor sich so entmischen lässt, dass es unschädlich wird.

Zu diesem Zwecke wurde das Gift sowohl mit wässerigem als mit gasförmigem Chlor behandelt.

a) Behandlung mit Chlorwasser.

1 Grm. (= 16,42 pr. Gran) des Pfeilgiftes wurde mit 100 Grm. (= 1642 pr. Gran oder 3 Unzen 3 Drachmen 22 Gran) Chlorwasser von stärkster Concentration übergossen und in einem verschlossenem Glas an einem dunkeln Ort, unter öfterm Umschütteln, 24 Stunden lang stehen gelassen. Das Gift hatte sich während dieser Zeit bis auf einen geringen Bodensatz aufgelöst. Die über dem grauen pulverförmigen Bodensatze befindliche Flüssigkeit erschien fast klar und von schwach grünlichgelber Farbe. Sie wurde filtrirt und der Bodensatz auf dem Filtrum mehrere Male mit Wasser ausgesüsst, worauf die abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserdampfbade gelinde eingedunstet und der nach dem Aussüssen gebliebene Rückstand getrocknet wurde. Beide Stoffe wurden hinsichtlich ihrer Wirkung auf den Organismus näher geprüft.

Erster Versuch mit der nach dem Eindunsten der Auflösung erhaltenen Substanz.

Dieselbe wurde in wenig Wasser aufgelöst und einer ausgewachsenen Taube in eine am Rücken, zwischen Haut und Muskeln, gemachte Wunde gebracht. Das Thier blieb dabei munter, frass von dem ihm vorgeworfenen Futter, und liess durchaus keine Symptome wahrnehmen, die eine nachtheilige Einwirkung jener Substanz angedeutet hätten, so dass es am folgenden Tage noch vollkommen gesund war.

Zweiter Versuch mit dem beim Filtriren zurückgebliebenen unauflöslichen Bodensatze.

Der auf dem Filtrum getrocknete Rückstand bildete eine geringe Menge einer grauen pulverförmigen Masse, die

Digitized by Google

mit etwas Wasser zerrieben, auf ähnliche Weise wie oben, einer Taube beigebracht wurde. Die Taube blieb ohne die mindesten Zeichen von Unwohlseyn, und befand sich am andern Morgen noch völlig gesund und munter.

b) Behandlung mit Chlorgas.

1 Grm. (= 16,42 pr. Gran) vom Gifte wurde in 100 Grm. (= 1642 pr. Gran) destillirten Wassers aufgelöst und, mit Hülfe eines Gasentbindungsapparates, das aus einer Unze (= 29,232 Grm.) Chlorkalk (chlorigsaurem Kalk) mittelst verdünnter Schwefelsäure sich entwickelnde Chlorgas, langsam in die Auflösung geleitet.

Die anfangs dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit wurde während des Hindurchströmens des Chlorgases, unter Absetzung eines flockigen graubraunen Niederschlages heller, und erschien nach dem Filtriren grünlichgelb gefärbt. Nachdem der auf dem Filtrum befindliche Niederschlag gut ausgesüsst worden war, wurde die Flüssigkeit auf dieselbe Weise wie sub *a* behutsam eingedampft, und der Rückstand getrocknet.

Die mit beiden Stoffen an Tauben veranstalteten Versuche lieferten dieselben Resultate, welche sub *a* angeführt worden sind, und es ergiebt sich demnach hieraus, dass durch die Einwirkung des Chlors das Gift wesentlich verändert und seine schädliche Wirkung völlig aufgehoben worden ist.

Demzufolge dürfte die äusserliche Anwendung des wässerigen Chlors und wahrscheinlich auch die der Verbindungen des Chlors mit Kali, Natron und Kalk (der chlorigsauren Alkalien), wenn sie sofort bei Verwundungen mit den giftigen Pfeilen geschieht, gewiss heilsam und den Reisenden in Afrika zu empfehlen seyn, um so mehr als diese Mittel leicht in entfernte Gegenden transportirt werden können.

Nachträgliche Bemerkungen.

Nachdem die Untersuchung des Pfeilgiftes von mir bereits schon beendigt war, hatte ich Gelegenheit, mich über

Digitized by Google

den Ursprung und die Bereitungsart des Giftes näher zu belehren. Da ich die, nach den Ergebnissen der Analyse, von mir in dieser Beziehung aufgestellten Vermuthungen bestätigt fand, so glaube ich dasjenige, was durch die Forschungen eines berühmten Reisenden, der sich an Ort und Stelle von dem Verfahren, wie die Buschmänner ihr Pfeilgift bereiten, näher überzeugte, hierüber bekannt geworden ist, hier um so mehr anführen zu dürfen, als daraus gleichfalls hervorgeht, dass ein Alkaloid und namentlich Strychnin nicht die giftige Wirkung bedingt, sondern dass diese hauptsächlich wohl vom Schlangengift abhängig seyn dürfte.

Nach *Lichtenstein* *) setzen die Buschmänner ihr Pfeilgift, welches im frischen wirksamen Zustande von bräunlicher Farbe, der Consistenz des Wachses und klebrig ist, aber bald trocken und hart wird, aus mehreren Substanzen zusammen, deren schädliche Wirkung auf den thierischen Organismus sie durch die Erfahrung nach und nach kennen gelernt haben. Das Hauptingredienz ist immer das *Schlangengift*; weil dieses aber für sich zu dünnflüssig und flüchtig ist, mischen sie es mit dem giftigen Safte *grosser Euphorbien*, der eingedickt die angeführte Wachsconsistenz bekommt. Ausserdem wird der Giftmasse sehr oft noch der ausgepresste Saft aus den Zwiebeln des *Haemanthus toxicarius* zugesetzt, der ihr eine scharfe, die Blutmasse schnell zersetzende Kraft giebt **).

Die zahmen Buschmänner (Hottentotten) nennen diesen Saft in holländischer Sprache „*Bolletjes*-(d. i. *Zwiebel*-) *Gift*." Ausserdem soll es auch noch einen andern giftigen Stoff „*Klipgift*" genannt, geben, der sich hin und wieder

*) Dessen Reisen im südlichen Afrika, in den Jahren 1803, 1804, 1805 und 1806. II. Theil S. 321 ff. (Berlin 1812.)

**) Nach den Angaben anderer Reisenden, z. B. nach *Bruce*, sollen Amaryllis disticha, Euphorbia caput medusae und ein Rhus den Giftstoff liefern.

Nach *Thunberg* sollen die Buschmänner den Saft von Sideroxylum toxiferum und Cestrum venenatum (C. oppositifolium Lamarck) mit Schlangengift vermischen.

Digitized by Google

auf Felsen findet und der natürlich ausfliessende Saft einer Pflanze seyn soll.

Nach Massgabe der beabsichtigten Wirkung werden diese Ingredienzien in anderen Verhältnissen gemischt, z. B. mehr Schlangengift, wenn es einen Angriff auf Menschen gilt, mehr Zwiebelgift, wenn es zur Jagd dienen soll. Obgleich die Buschmänner wissen, dass das Gift nicht anders schadet, als wenn es unmittelbar ins Blut kommt *), so vermeiden sie doch sehr, es mit blossen Händen zu bereiten, sondern diess geschieht auf ausgehölten und vorher mässig erwärmten Steinen mit Hülfe eines hölzernen Stäbchens. Besonders sind sie behutsam beim Aufstreichen des Giftes auf den Pfeil, wo eine ungeschickte Wendung sie selbst verletzen könnte. Dazu dient ihnen eine in Stein gemachte Rinne, die vorher mit der Giftmasse angefüllt ist und in welcher die Spitze der aus Rohr verfertigten Pfeile, welche entweder aus einem scharf zugespitzten Knochen (gewöhnlich dem Wadenbein einer Antilope), oder auch aus einem dreieckigen, scharfen, eisernen Plättchen besteht, so lange gedreht und mit dem Stäbchen bestrichen wird, bis die gehörige Menge des Giftes daran sitzt **).

Bemerkenswerth ist noch die Art und Weise, wie die Buschmänner sich die giftigen Schlangen zu verschaffen wissen; doch sollen nicht alle die giftigsten Schlangen, so wie auch die Bereitung des Pfeilgiftes selbst, genau kennen. Im Allgemeinen gilt aber die Regel, dass die schnellsten und behendesten Schlangen am mehrsten Gift bei sich haben; während die Schlangen, die träge sind, (was besonders um die Zeit, wo sie ihre Haut abwerfen, der Fall ist)

*) Nach den vom Herrn Dr. *Krebs* auf der Königl. Thierarzneischule an Hunden angestellten Versuchen, wirkt dasselbe in den Magen gebracht auch tödtend.

**) Eine besonders boshafte Einrichtung der Pfeile ist die, dass sie an einer Stelle, gewöhnlich einen Zoll lang unter der Spitze, durchgesägt sind, damit diese bei der Verwundung leicht abbreche und in der Wunde stecken bleibe. Auch ist dicht neben dieser Stelle ein Widerhaken angebracht, um das Herausziehen der Pfeilspitze aus der bald anschwellenden Wunde zu erschweren, oder gar unmöglich zu machen.

Digitized by Google

nach der Buschmänner Aussage, kein brauchbares Gift bei sich führen sollen.

Je mehr Mühe aber eine Schlange beim Fange macht, je tiefer sie dieselben zwischen den Felsen hervorholen müssen, je mehr sie sich erbittert und zur Wehre setzt, desto wirksamer ist nach ihrer Meinung das Gift, und desto beharrlicher sind sie in der Verfolgung. „Man muss erstaunen," sagt *Lichtenstein* (an dem angeführten Ort), „über die Dreistigkeit und Behendigkeit, die sie bei diesem Geschäfte zeigen. Sobald sie die Schlange erst auf ebenem Boden haben, ist, ihr auf den Hals treten, den Kopf mit den Fingern fest zusammen zu drücken, dass sie die Kinnladen nicht zu schliessen im Stand ist, und ihn mit einem Messer, oder in Ermangelung dessen, ihn mit den Zähnen abbeissen, die Sache eines Augenblickes. Dann ziehen sie die Giftsäcke hinten aus dem Kopfe hervor, und bewahren sie bis zum Gebrauch auf, um dann erst die wenigen Tropfen darin enthaltener Flüssigkeit auszudrücken." Uebrigens sollen die Buschmänner kein Bedenken tragen, den ganzen übrigen Körper der Schlangen zu verzehren, und dieselben fast den Fischen vorziehen.

---

2. *Chemische Analyse des Blutes Cholerakranker*,

von

Thomas Thomson,

Professor der Chemie auf der Universität zu Glasgow *).

Ich habe die Gelegenheit, welche das Herrschen der Cholera zu Glasgow und in der Umgegend während der Monate Februar und März 1832 darbot, benützt, um die Zusammensetzung des, den Cholerakranken abgelassenen, Blutes zu untersuchen. Der Umstand, dass, nach dem fast allgemeinen Zeugnisse der indischen Praktiker, der Aderlass als das kräftigste Hemmungsmittel dieser fürchterlichen

*) Aus den *Philos. Magaz. and Ann. of Philos.* N. S. May 1832. S. 347 ff. übersetzt von *Ad. Duflos.*

Digitized by Google

Krankheit empfohlen wird, eröffnete zahlreiche Gelegenheiten zu Untersuchungen dieser Art; denn aus dieser Ursache wurde auch in Glasgow, gleich Anfangs als die Cholera ausbrach, der Aderlass von allen prkatischen Aerzten angewandt. Man hielt ihn für heilsam. Auch sagte man, dass die Patienten nach dessen Anwendung häufiger genässen, und dass diejenigen, welche demungeachtet doch der Krankheit erlagen, (was mit mehr denn der Hälfte der Erkrankten der Fall war) länger gelebt hätten, als die, welche nicht also behandelt worden waren. Allgemach begann indessen das Vertrauen auf dieses Mittel abzunehmen. Es traten Fälle ein, wo der Aderlass augenscheinlich schädlich war, und, als sich endlich die Zahl der Fälle vervielfältigte, wurde es offenbar, dass der Aderlass seinen erlangten Credit als Lebensverlängerungsmittel nicht bewähre. Man beobachtete, dass in einigen Fällen, wo nicht zu Ader gelassen worden war, die Patienten eben so lange siechten, als wo dieses geschehen war, kurz, man fing an zu glauben, dass der Aderlass bei der Cholera nachtheilig seyn könnte, und kein klarer Beweis seines Nutzens vorhanden sey.

Ende Februar und Anfangs März erhielt ich eine Anzahl Proben von Cholerablut aus dem Cholerahospital in *Albion-Street*. Die Kranken wurden selten nach diesem Hospitale gebracht, bevor die Krankheit beträchtliche Fortschritte gemacht hatte. Die Fälle waren alle wohl charakterisirt, und in mehreren derselben war das Blut zur Zeit, wo am Handgelenke der Puls kaum bemerkt werden konnte, abgelassen worden.

Das Blut wurde mir in den zinnernen Becken gebracht, deren man sich in den Hospitälern gewöhnlich bedient, und worin man es hatte abfliessen lassen. Seine Farbe war stets dunkelroth, fast schwarz; viel dunkeler als Venenblut gewöhnlich ist; auch wurde es beim Aussetzen an der Luft nicht scharlachroth, wie Blut von gesunden Personen. Es coagulirte wie gewöhnlich, und trennte sich in Blutwasser und Blutkuchen; das Blutwasser betrug indess viel weniger als sonst der Fall ist. Es war stets, mit

Digitized by Google

Ausnahme eines einzigen Falles, mehr oder weniger durch eine färbende Substanz gefärbt, zuweilen sogar so tief, dass es mit dem Blutkuchen selbst an Farbe wetteiferte. Folgende Tabelle giebt das specifische Gewicht von mehreren Proben von Blutwasser von verschiedenen Cholerakranken an:

	Spec. Gew.	Farbe.
1)	1,0446	rein gelb
2)	1,0443	sehr schwach roth
3)	1,052	sehr roth
4)	1,055	„ „
5)	1,057	dunkelroth

Eine Probe Blut, welche man nach dem Tod aus den Herzhölen entnommen hatte, war unvollkommen coagulirt. Auf ein baumwollenes Seihetuch gegossen, floss eine sehr dunkelrothe Flüssigkeit durch, deren spec. Gew. 1,0938 betrug.

Blut aus den Hirngefässen eines andern Cholerakranken nach dem Tod entnommen, war nicht geronnen und gerann auch nicht, obschon es 36 Stunden hindurch in einem offenen Gefässe war hingestellt worden. Nach Verlaufe dieser Zeit war der oberste Theil sehr flüssig und augenscheinlich wässerig geworden, und wiewohl er eine dunkelrothe Farbe besass, so färbte es doch einen darin eingetauchten Glasstab nicht. Der am Boden befindliche Antheil war dick und zähe, färbte stark und haftete an jedem Dinge wie Theer. Das spec. Gew. des obern Antheils war = 1,0533, das des untern = 0,0699.

Eine andere Probe Blut aus dem Herzen war sehr unvollständig coagulirt, und sehr zähe, das spec. Gew. war = 1,1020. Dieses Blut trennte sich nicht beim ruhigen Stehen. Nach 34stündiger Ruhe war es auf der Oberfläche noch eben so dickflüssig wie am Boden.

Der grosse Unterschied zwischen dem spec. Gew. des Blutwassers von Cholerablut und dem des Blutwassers von gesundem Blut ist sehr merkwürdig. Das mittlere spec. Gew. des Serums von gesundem Blute beträgt 1,0287, während obige fünf Proben Cholerablut im Mittel 1,0506 erga-

Digitized by Google

ben. Das Choleraserum gerann bei der üblichen Temperatur, nämlich beim Erhitzen bis zu 159° F.

Verhältniss zwischen Serum und Cruor im Cholerablute.

Das Verhältniss zwischen Serum und Cruor im gesunden Blute weicht unstreitig für verschiedene Proben Bluts um etwas ab; indess ist doch diese Schwankung innerhalb sehr kleiner Gränzen eingeschränkt, und wir entfernen uns wohl nicht sehr von der Wahrheit, wenn wir die relativen Mengen von Serum und Cruor im gesunden Blute folgendermassen feststellen:

Serum	55
Cruor	45
	100.

In dem Blute von Cholerakranken sind diese Verhältnisse sehr nahe umgekehrt. Die Methode, deren ich mich zur Bestimmung dieser beiden Bestandtheile bedient, war folgende: man liess das Blut gerinnen, bestimmte sein Gewicht durch Wägung in dem Gefässe, worin es enthalten war, goss so viel von dem Serum ab, als möglich war, brachte den Blutkuchen auf ein baumwollenes Seihetuch und liess ihn darauf 24 Stunden stehen, bis alles Blutwasser abgetropft war. Man wog hierauf den rückständigen Blutkuchen, und fand so durch Vergleichung mit dem ursprünglichen Gewichte des Blutes die Menge des davon abgeschiedenen Blutwassers. Folgende Tabelle giebt das Verhältniss zwischen Serum und Cruor in den fünf Proben Cholerablutes, deren specifische Gewichte im Vorhergehenden mitgetheilt worden sind, an:

	1.	2.	3.	4.	5.
Serum	32,34	32	38,42	35,66	27,59
Cruor	67,66	68	61,58	64,34	72,41
	100,00	100	100,00	100,00	100,00

Das Mittel hieraus ergiebt also für die relativen Mengen von Serum und Cruor im Cholerablute

Serum	33,2
Cruor	66,8
	100,0

Digitized by Google

Da nun im gesunden Blut auf 33,2 Serum nur 27,16 Cruor kommen, so geht hieraus hervor, dass der Cruorgehalt des Cholerablutes mehr denn das Doppelte von dem des gesunden beträgt.

Zusammensetzung des Cholerablutwassers.

Es ist allgemein bekannt, dass das Blutwasser die Eigenschaft besitzt, blaues Papier violett zu färben, dass es also ein Alkali enthält, welches zu Folge der Versuche von *Marcet* und *Berzelius* Natron ist. Ausserdem enthält es noch Kochsalz und einige andere Substanzen, deren Beschaffenheit bis dahin noch nicht genau erforscht worden ist. Dann enthält es noch Eiweisstoff und Wasser, dessen Menge im Durchschnitt etwa $\frac{9}{10}$ vom Serum beträgt. Die Angaben von *Berzelius* und *Marcet* über die Bestandtheile des gesunden Bluts sind folgende:

	Berzelius.	*Marcet.*
Wasser	90,5	90,00
Eiweissstoff	8,0	8,68
Salze	1,5	1,32
	100,0	100,00.

Albumen und Salze betragen also 9,5 bis 10 Procente vom ganzen Serum.

Folgende Tabelle giebt die relativen Mengen von Wasser, Albumen und Salzen an, welche in den fünf obigen Proben Choleraserums enthalten waren.

	1.	2.	3.	4.	5.
Wasser . .	83,95	83,96	81,17	81,1	80,82
Albumen und Salze	16,05	16,04	18,83	18,9	19,18
	100,00	100,00	100,00	100,0	100,00

Die beiden ersten Proben waren fast völlig rein, und wir können wohl annehmen, dass sie die Zusammensetzung des Serums sehr genau darstellen. Die letzten drei waren durch eine färbende Substanz gefärbt, von welcher wahrscheinlich die grössere Menge der festen Bestandtheile, wenigstens zum Theile, herrührt. Setzen wir den Wassergehalt in Serum von gesundem Blute = 100, so betragen Albumen und Salze 11,11, während auf dieselbe Menge Wasser im Choleraserum 19,11 Albumen und Salze kommen.

Digitized by Google

Es verhalten sich also die festen Bestandtheile im Cholera-serum zu den im Serum von gesundem Blute wie 1,74 : 1.

Salze des Choleraserums.

Um die Menge und Beschaffenheit der im Cholerablutwasser enthaltenen Salze zu bestimmen, wurden 304,36 Gran des Serums einer Temperatur von 159° ausgesetzt, damit es coagulire. Das also erhaltene Coagulum wurde bei einer Temperatur von ungefähr 200° so lange getrocknet, bis kein Gewichtsverlust weiter Statt fand. Das Ganze betrug nun 48,85 Gran. Diese trockne Substanz wurde, grob gepulvert, in einer Florentiner Flasche (mit Wasser übergossen) zwei Tage hindurch im Sandbade digerirt, dann das Ganze auf ein Filter gegossen, und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockene verdampft. Das Wasser hatte eine merkliche Menge Eiweisstoff aufgelöst, welcher sich während des Verdampfens als eine harte durchsichtige Kruste abschied. Ich gab mir Mühe, denselben so vollständig wie möglich abzuscheiden, indem ich den Rückstand successiv dreimal von Neuem in Wasser auflöste und wieder zur Trockne verdampfte. Jedesmal schied sich dabei etwas Eiweisstoff aus, und erst nach der dritten Operation blieb er aus. Die rückständige salzige Substanz wog 2,39 Gran; sie war grau, reagirte stark alkalisch und gab bei der Prüfung mit Platinchlorid einen Gehalt von Kali neben dem von Natron zu erkennen. Sie enthielt keine merkliche Menge, weder von Schwefelsäure, noch von Kalk, noch von Phosphorsäure, wohl aber 1,47 Gr. Kochsalz; die übrigen 0,92 Gr. bestanden aus Alkali und einem braungefärbten, zerfliesslichen, in Alkohol löslichen Salze. Ohne Zweifel enthielt sie noch etwas Eiweiss.

Der so von den Salzen so vollständig wie möglich befreiete Eiweisstoff wurde getrocknet und eine halbe Stunde lang in einem offenen Platintiegel roth geglüht; es blieb eine graue Asche zurück, welche 0,77 Gr. wog und zum Theil in Wasser löslich war. Das Aufgelöste war Kochsalz und Alkali, zusammen im Betrage von 0,53 Gr. Der Rückstand gab mit Salpetersäure eine Lösung, woraus Ammo-

Digitized by Google

niak und überschüssiges kaustisches Kali weisse Flocken niederschlugen, welche demnach phosphorsaurer Kalk waren. Er wog 0,24 Gran *). Der Salzgehalt von 304,36 Gr. Choleraserum betrug also 3,16 und bestand aus:

Kochsalz nebst etwas Kali und Natron	1,98
Phosphorsaurem Kalk	0,24
In Alkohol löslichen Salzen nebst etwas Eiweisstoff	0,92
Eisenoxyd	0,02
	3,16

32,34 Gr. Serum (s. oben) werden demnach 0,335 Gr. salziger Bestandtheile, d. h.

Kochsalz nebst etwas Kali und Natron	0,210
Phosphorsauren Kalk	0,025
In Alkohol lösliche Salze, nebst Eiweisstoff	0,098
Eisenoxyd	0,002

enthalten.

Dieses Serum war also zusammengesetzt aus:

Wasser	83,950
Eiweisstoff	15,015
Salze	1,035
	100,000.

Nehmen wir nun an, dass die übrigen obengenannten vier Proben von Blutwasser die Salze in demselben Verhältnisse wie die vorhergehenden enthalten, so ergeben sich dafür folgende Zusammensetzungen:

	2.	3.	4.	5.
Wasser	83,9600	81,170	81,100	80,820
Eiweisstoff	15,0057	17,615	17,681	17,943
Salze	1,0343	1,215	1,219	1,237
	100,0000	100,000	100,000	100,000

Zusammensetzung des Cruors.

Um die Zusammensetzung des Cruors zu bestimmen,

*) 0,07 Gr. von dieser weissen Substanz hatten sich nicht in der Salpetersäure gelöst. Kieselerde konnte vor dem Löthrohr in diesem Rückstande nicht entdeckt werden; die Menge desselben war indess zu gering, um bestimmen zu können, was es eigentlich sey; wahrscheinlich war es eine phosphorsaure Verbindung. Sie enthielt eine Spur Eisen, welche aus der färbenden Substanz des Blutes herrührte, deren Entfernung nicht vollständig gelungen war.

Digitized by Google

wählte ich den unter Nro. 1 enthaltenen, weil das Serum dieser Probe ganz von färbender Substanz frei war. 100 Theile davon wurden bei einer Temperatur von ungefähr 200° getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme meht Statt fand. Der Rückstand wog 35,43; folglich bestand dieser Blutkuchen aus

Wasser .	64,57
fester Substanz	35,43
	100,00

100 Theile des unter Nro. 4 enthaltenen Cruors gaben auf dieselbe Weise behandelt:

feste Substanz	39,34
Wasser .	60,66
	100,00

Der getrocknete Blutkuchen war von sehr dunkelbrauner Farbe; er enthält, wie bekannt, Faserstoff, färbende Substanz, Albumen und gewisse Salze. Die relative Menge des Faserstoffes wurde bestimmt durch Auswaschen einer gewissen Menge (gewöhnlich 1700 Gran) auf einem baumwollenen Seihetuch ausgebreiteten Cruors. Es wurde so lange Wasser darüber gegossen, als sich dieses noch roth färbte, und zu gleicher Zeit alle darin enthaltenen Klumpen sorgfältig zerdrückt, damit das Wasser sämmtlichen Farbestoff aufnehmen könne. Der nach dieser Behandlung auf dem Seihetuche zurückbleibende Faserstoff war lederbraun gefärbt, und betrug von 1752,69 Gr. feuchten Cruors 9,76 Gran. Er gehörte der mit Nro. 1 bezeichneten Blutprobe an. Getrocknet erschien dieser Faserstoff braun; er bestand nicht aus Fäden wie gewöhnlicher Faserstoff, sondern aus durchsichtigen, brüchigen Schuppen, welche ganz das Ansehen von Eiweisstoff hatten, der durch Erwärmen auf einem Glas ausgetrocknet worden ist. Er war unlöslich in Wasser. Durch Digestion mit Essigsäure wurde er in eine weisse Gallerte verwandelt, welche mit Wasser digerirt, sich darin auflöste; die Auflösung wurde durch Kaliumeisencyanür weiss niedergeschlagen. Diess sind Charaktere, welche dem Fibrin, aber nicht dem Albumen angehören.

Digitized by Google

Die färbende Substanz wurde bestimmt durch Abdampfen des zum Auswaschen des Cruors verwandten Wassers bis zur Trockne bei einer Temperatur unter 212°. Dieses Wasser besass Anfangs eine rothe Farbe, wurde aber nach einem oder zwei Tagen schwärzlich roth, und blieb so bis es zur Trockne verdampft war; die trockne Masse war dunkelbraun.

Zur Bestimmung der salzigen Bestandtheile wurde ein Theil des trockenen Farbestoffs in einem Platintiegel verbrannt, der schwarze Rückstand mit Wasser ausgewaschen, mit Salzsäure digerirt, und abermals bis zum Glühen erhitzt. Durch Wiederholung dieser Operation wurde fast die ganze Asche entweder in Wasser oder in Salzsäure gelöst. Die wässerige Lösung enthielt Kochsalz und Spuren eines Alkalis. Der in Salzsäure aufgelöste Antheil bestand aus

Eisenoxyd .	0,57
phosphorsaurem Kalk	0,40
	0,97.

Ausserdem enthielt er noch Spuren eines schwefelsauren Salzes.

Die beiden untersuchten Proben von Cruor enthielten also in 100 Theilen:

	1.	4.
Faserstoff . .	0,56	2,08
Farbestoff, nebst Albumen	40,57	35,99
Salze, nebst Eisenoxyd	1,27	1,27
Wasser . .	57,60	60,66
	100,00	100,00

Zusammensetzung des Cholerablutes.

Aus den obigen Datis ergiebt sich nun folgende übersichtliche Darstellung der Bestandtheile der beiden analysirten Proben von Cholerablut:

	Blut Nr. 1.	Blut Nr. 4.
Eiweisstoff . . .	4,856	6,305
Faserstoff . . .	0,378	1,340
Färbende Substanz, mit Eiweisstoff	27,450	23,160
Salze	1,195	1,255
Wasser	66,121	67,940
	100,000	100,000.

Digitized by Google

Um in Stande zu seyn, eine Vergleichung zwischen diesem Blut und dem von gesunden Personen anzustellen, folgt hier eine Uebersicht der Bestandtheile eines gesunden Blutes:

Eiweisstoff . . .	8,47
Faserstoff	4,45
Färbende Substanz, mit Eiweisstoff	7,39
Salze	1,30
Wasser	78,39
	100,00

Folgende Tabelle liefert eine Uebersicht der Verhältnisse dieser Bestandtheile, wenn die Menge des Wassers in jedem Blute = 100 angenommen wird:

	gesundes Blut.	Cholerablut. 1.	4.
Wasser	100	100	100
Eiweisstoff	10,79	7,34	9,28
Faserstoff	5,67	0,57	1,97
Färbende Substanz, nebst Eiweisstoff .	9,42	41,51	34,08
Salze	1,65	1,81	1,85
	127,53	151,23	147,18

Es ist, wie man sieht, der Eiweisstoff im Cholerablut in geringerer Menge vorhanden als im gesunden Blute; wahrscheinlich ist aber dieser Ueberschuss in letzterm mehr scheinbar als reell. Es steht nicht in unserer Macht, dem Blutkuchen alles Serum vollständig zu entziehen; in meinen Versuchen wurde der Blutkuchen schlechthin so lang auf dem Seihetuche gelassen, als noch Blutwasser abtröpfelte. Nun ist es aber klar, dass bei dieser Operation eine grössere Menge Serum in dem Blutkuchen verbleibt, als wenn dieser zwischen Fliesspapier getrocknet wird. Dieser Antheil an Serum enthält aber Eiweisstoff, welcher zu der färbenden Substanz tritt und deren Menge scheinbar vergrössert.

Es würde gewagt seyn, entscheiden zu wollen, wie viel von dem mangelnden Eiweiss, welcher in Nr. 1. 3,45 und in Nr. 4. 1,51 beträgt, auf Rechnung dieses Umstandes zu bringen sey, jedenfalls ist aber dieser Antheil nicht unbeträchtlich.

Digitized by Google

Der Ausfall an Faserstoff im Cholerablut ist sehr merkwürdig, und setzte mich sehr in Erstaunen. Im Blute Nr. 1. beträgt derselbe nur ungefähr $\frac{1}{10}$ von dem im gesunden Blut; im Blut Nr. 4. ist die Menge des Faserstoffes zwar nahe viermal so gross, aber noch immer nur ungefähr $\frac{1}{3}$ von der, welche sich im gesunden Blute vorfindet.

Fast allgemein wurde bei den Choleraleichen ein faseriges Concrement (Polyp) im Herzen gefunden, welches lederfarben war und aus fibrösem Faserstoffe bestand. Beim künstlichen Austrocknen wurde es röthlich, wie beim Faserstoff überhaupt geschieht. Einer von diesen Polypen, welcher durch Auswaschen von der färbenden Substanz befreiet und bei einer 200° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet worden war, wog nach dem Trocknen 22,12 Gran. Diesem zu Folge, dürfte es scheinen, dass bei Cholerakranken der Faserstoff disponirt werde, sich aus dem Blut auszuscheiden, entweder noch während des Lebens, oder wenigstens bald nach dem Tode. 22,12 Gr. machen indess nur einen sehr geringen Theil des Faserstoffes des ganzen Bluts aus; denn nehmen wir an, dass sich in einem ausgewachsenen Individuum von mittlerer Grösse 30 Pfund Blut vorfinden, so muss der sämmtliche Faserstoff darin 1,7 Pfund oder 11900 Gr. betragen; doch könnten wohl dergleichen Polypen auch in den grossen Blutgefässen enthalten seyn. Durch die Section ist diess indess nicht bestätigt worden. Blut aus den Hirnkammern, wurde in einem Falle vollkommen flüssig gefunden; auch coagulirte es nicht, obschon es fast so schwarz war wie Dinte.

Nicht minder merkwürdig, als der Ausfall an Faserstoff, ist der Ueberschuss an färbender Substanz im Cholerablute. Lassen wir den Eiweisstoff und die Salze, welche noch in der färbenden Substanz enthalten sind, unberücksichtigt, und ziehen wir aus den in Nr. 1 und 4 gefundenen Mengen der letzteren das Mittel, so erhalten wir nahe viermal so viel als im gesunden Blut enthalten ist. Ob diese Zunahme an färbender Substanz zum Theile von irgend einer Veränderung des Faserstoffes herrühre, in deren Folge letzterer

Digitized by Google

auflöslich in Wasser gemacht worden wäre, lässt sich unmöglich sagen. Wäre aber diess auch der Fall, die grosse Zunahme an färbender Materie ist immer augenfällig; denn Faserstoff und färbende Substanz des gesunden Blutes zusammengenommen, machen noch nicht die Hälfte der im Cholerablut enthaltenen färbenden Substanz aus.

Aus der eben gegebenen Darstellung der Beschaffenheit und Zusammensetzung des Cholerabluts ersieht man, dass diese Krankheit eine so vollkommene Störung in den Functionen der Lunge verursacht, dass das Blut nicht ferner mehr die Umänderung erleidet, welche die Respiration in dem gesunden Blute hervorbringt. Seine stimulirende Wirkung auf das Herz hört also auf, der Kreislauf ist gehemmt und stockt endlich ganz; eine nothwendige Folge ist zuletzt der Tod. Es muss demnach eine Verletzung des achten Nervenpaars vorhanden seyn, von welcher die Respiration abhängt.

Durch die Untersuchungen von Dr. *Wilson Philipp* und Andern scheint es erwiesen, dass wenn das achte Nervenpaar durchschnitten wird, das Geschäft der Respiration so sehr gehemmt wird, dass der Tod schnell erfolgt. Lässt man aber einen Strom galvanischer Elektricität durch die Lungen strömen, so tritt die Respiration wieder ein, und zwar so vollkommen wie nur immer, so lange der elektrische Strom fortwährt. Ist es nun nicht wahrscheinlich, dass durch Einleiten eines Stromes galvanischer Elektricität in die Lungen die Thätigkeit dieses unentbehrlichen Organs aufs Neue belebt, und dasselbe in Stand gesetzt werden würde, die erforderliche Umwandlung des Blutes wieder herbeizuführen? Das Herz würde gereizt, der Kreislauf wieder erneuert werden, und die übrigen Organe, mit Blut von gehöriger Beschaffenheit angefüllt, würden sehr wahrscheinlich von Neuem thätig werden. Könnten nicht die Nieren auf diese Weise zur Ausübung ihrer Function veranlasst und die Secretion des Urins wieder herbeigeführt werden? Und würde nicht vielleicht dann jene molkenähnliche Flüssigkeit, welche aus dem Körper durch Brechen und Purgiren ausgeleert wird, und augenscheinlich hauptsächlich

Digitized by Google

aus dem Serum des Blutes besteht, aufhören sich in den Magen und in die Eingeweide zu ergiessen? Durch Einleiten eines, wenige Stunden hindurch fortdauernden, Stromes galvanischer Elektricität in die Lungen, würde wahrscheinlich eine Veränderung im Blute bewirkt werden, welche zur Wiedergenesung führte. Die Symptome der Cholera sind denen sehr ähnlich, welche durch Gift hervorgebracht werden, und vielleicht auch mit demselben Umstande verknüpft, nämlich mit einer Verletzung der Respirationsnerven. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass ein durch die Lungen geleiteter galvanischer Strom in Vergiftungsfällen mit mineralischen Giften heilsame Wirkungen hervorbringen könne, jedenfalls verdient die Wirkung des Galvanismus in dieser Beziehung versucht zu werden.

Alle Mittel, welche in Glasgow gegen die Cholera versucht worden sind, waren von wenigem oder gar keinem Werthe. Brechmittel, Opium, Reizmittel, Wärme und Blutentziehung wurden vergebens angewandt. Galvanismus, nach meiner Meinung das am meisten versprechende Heilmittel, wurde kaum versucht, dennoch ist er gewiss einer Prüfung werth und scheint mir mehr als alle bis jetzt vorgeschlagenen Behandlungsweisen geeignet, einen wohlthätigen Erfolg nach sich zu ziehen.

---

3. *Denkschrift über die Gummiarten*,

von

R. T. Guerin *).

(Gelesen in der Akademie der Wissenschaft am 7. Nov. 1831.)

Zuerst macht der Verfasser auf das Schwankende und Unbestimmte in der bisherigen Eintheilung und Charakteristik der Gummiarten aufmerksam, und stellt dann die Grundsätze fest, von denen man, wie er glaubt, bei der

*) Aus den *Ann. de Ch. et de phys.* T. XXXXIX. S. 248 ff. im Auszug übersetzt von *Ad. Duflos.*

Digitized by Google

Classification der organischen Körper in Gattungen und Species ausgehen müsse. Als Hauptcharakter einer Gattung betrachtet er besonders die Unwandelbarkeit der, eine solche Gattung ausmachenden, Species in stets gleichartige Producte durch den Einfluss gewisser chemischer Agentien. So werde z. B. die Gattung *Zucker* vollkommen charakterisirt durch die Eigenschaft der dahin gehörigen Arten durch Einwirkung von Ferment in Kohlensäure und Alkohol zu zerfallen; ferner die Gattungen *Stearin* und *Olein* durch die Umwandelbarkeit ihrer Glieder in Talgsäure, Margarinsäure, Oelsäure und Oelsüss unter dem Einfluss eines Alkalis. Als besondere Species stellt der Verfasser übereinstimmend mit *Chevreul* nur diejenigen Körper auf, aus welchen sich nicht, ohne augenscheinliche Aenderung ihrer Beschaffenheit, mehrere unterschiedene Stoffe absondern lassen.

Diesen Grundsätzen gemäss stellt nun Herr *Guerin* die Umwandelbarkeit in Schleimsäure als den Grundcharakter der zur Gattung *Gummi* gehörigen Körper fest, und schliesst alle diejenigen davon aus, welche durch Behandlung mit Salpetersäure keine Schleimsäure liefern *). Bestimmte Anhaltpuncte für die weitere Eintheilung der ebengenannten Gattung in besondere Species hat der Verfasser aus der, auf Versuche gegründeten, Lösung nachstehender Fragen zu gewinnen gesucht.

*) Der Milchzucker liefert zwar durch Behandlung mit Salpetersäure ebenfalls Schleimsäure, er unterscheidet sich aber wesentlich von den Gummen durch mehrere andere wesentliche Charaktere, besonders durch seine Krystallisirbarkeit und seinen thierischen Ursprung; denn Gummen sind bis dahin nur in vegetabilischen Substanzen angetroffen worden. Die grösste Menge Schleimsäure, welche der Verfasser aus 100 Milchzucker und 600 Salpetersäure von 1,339 bei 10° erhielt, betrug 28,62. Ausserdem wurde auch Oxalsäure gebildet. Die Schleimsäure, sowohl die aus Milchzucker, als auch die aus Gummi erhaltene, krystallisirt aus der heissen, wässerigen Lösung in kleinen Schuppen, auf deren Rändern eine Menge kleiner Krystalle, welche kleine, durch einander ververschlungene Prismen mit rechtwinklicher Basis zu seyn scheinen.

Digitized by Google

1) Verhalten sich die in Wasser vollkommen löslichen Gummiarten gegen diese Flüssigkeit als unvermischte Arten, und, wenn diess der Fall ist, sind sie unter einander identisch?

2) Liefern die in kaltem Wasser löslichen Theile der in dieser Flüssigkeit unvollständig löslichen Gummiarten Schleimsäure, und sind sie dann mit den vollkommen löslichen Gummen einerlei?

3) Sind die in Wasser unlöslichen Theile der im Wasser unvollständig löslichen Gummen unter sich identisch, und liefern sie durch Behandlung mit Salpetersäure ebenfalls Schleimsäure?

Die Resultate, welche sich aus den Versuchen ergaben, haben Herrn *Guerin* zu dem Schlusse geführt, dass die Gattung *Gummi* füglich in drei verschiedene Arten abgetheilt werden könne; er bezeichnet diese mit den Namen *Arabin*, *Bassorin* und *Cerasin* und charakterisirt sie folgendermassen.

I. *Arabin.*

Allgemeine Eigenschaften. Das Arabin ist farb-, geruch- und geschmacklos, durchsichtig, im getrockneten Zustande von glasartigem Bruche, zerreiblich. Bis zu einer Temperatur zwischen 150 und 200° erhitzt, erweicht es und lässt sich dann in Fäden ziehen. Feucht ist sein Schnitt dem von Horn ähnlich; es ist unveränderlich an der Luft, und vermag nach mehrmonatlichem Aussetzen an feuchter Luft sauer zu werden; es ist unkrystallisirbar, unlöslich in Alkohol, unfähig zur geistigen Gährung.

Seine Löslichkeit in Wasser lässt sich nicht genau bestimmen, wegen der Kleberigkeit der Auflösung, die ein Filtriren derselben unlöslich macht. Eine bei 20° bereitete und auf 100 Wasser 17,75 Arabin enthaltende Lösung geht nicht mehr durch das Filter, ebenso auch ein auf 100 Wasser 23,54 Arabin enthaltende und bis auf 100° erwärmte Lösung. Die concentrirte wässerige Lösung, sowohl die kalt als auch die heiss bereitete, lässt sich ohne Veränderung im leeren Raum aufbewahren, an der Luft aber wird sie sauer.

Digitized by Google

Basisch-essigsaures Bleioxyd erzeugte in einer Auflösung, auf welche kieselsaures Kali nicht mehr reagirte, noch einen Niederschlag, *Thomson's* Angabe, nach welcher letzterer Körper das beste Reagens auf Arabin seyn soll, beruht also auf einen Irrthum.

Wirkung des Chlors. Der Verfasser liess einen Strom Chlor zehn Stunden lang durch eine Auflösung von 1 Theile Arabin in 50 Theilen Wasser streichen, und setzte dann die Flasche wohl verstöpft 24 Stunden bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit war die trübe Flüssigkeit wieder klar geworden und hatte einen weissen, flockigen Niederschlag abgesetzt. Dieser wurde gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen, er röthete Lackmus, besass einen Geruch nach Chlor, einen etwas stechenden, hintennach bitterlichen Geschmack, und enthielt Chlor, Stickstoff und Arabin.

Die von dem Niederschlag abgegossene saure Flüssigkeit enthielt, übereinstimmend mit *Liebig's* Erfahrung, nur Salzsäure ohne eine Spur Citronensäure, wiewohl *Vauquelin* angiebt, dass er dass arabische Gummi durch eine ähnliche Behandlung fast gänzlich in Citronensäure verwandelt habe.

Wirkung der Schwefelsäure. Als der Verfasser Arabin in derselben Weise mit Schwefelsäure behandelte, wie *Braconnot* die Lumpen im Zuckerbildungsprocesse, so erhielt er eine etwas saure, syrupartige alkoholige Flüssigkeit, welche körnige Krystalle von zuckerigem Geschmacke lieferte, die jedoch mit Bierhefe nicht in Gährung übergingen.

Wirkung der Salpetersäure. Die Producte, welche aus der Einwirkung der Salpetersäure auf das Arabin hervorgehen, sind verschieden je nach der Menge der angewandten Säure. Von einer gleichen Menge Salpetersäure von 1,339 wird das Arabin nicht vollständig zersetzt. Eine doppelte Menge Salpetersäure liefert Schleimsäure und *Scheel*'sche Aepfelsäure *).

*) Der Verfasser hat mehrere Versuche unternommen, um zu bestimmen, ob diese künstliche Aepfelsäure mit der krystalli-

Digitized by Google

Vier Theile Salpetersäure erzeugen mit einem Theil Arabin die grösste Menge = 0,1688 Schleimsäure, und ein wenig Oxalsäure. Bei Anwendung einer grösseren Quantität Salpetersäure, erhält man weniger Schleimsäure und mehr Oxalsäure, übereinstimmend mit *Cruikshank*, welcher durch Behandlung von 31 Grm. arabischem Gummi mit dem sechsfachen Gewichte Salpetersäure 14 Grm. Oxalsäure und ein wenig Schleimsäure erhielt.

Elementare Zusammensetzung.

Kohlenstoff .	43,81	oder	6 Atom
Sauerstoff .	49,85		5 „
Wasserstoff .	6,20		10 „
Stickstoff . .	0,14		
	100,00.		

Die einzelnen Arabin haltigen natürlichen Gummiarten, welche Herr *Guerin* untersuchte, waren folgende:

Arabisches Gummi.

Es besitzt eine Dichtigkeit = 1,355; es ist farblos, zuweilen gelb, braun oder auch roth gefärbt, verliert aber diese Farben durch längeres Aussetzen an den Sonnenstrahlen, oder noch besser in einer Temperatur von 100°. Be-

---

sirbaren Aepfelsäure der Früchte einerlei sey oder nicht. Die mitgetheilten Resultate dieser Versuche scheinen für eine solche Identität zu sprechen, wiewohl der Verfasser entgegengesetzter Meinung ist. Er charakterisirt diese Säure nämlich folgendermassen:

Sie ist in Alkohol und Wasser leicht löslich.

Sie schlägt Kalk-, Baryt- und Strontianwasser nieder, der Niederschlag wird durch einen geringen Ueberschuss der Säure wieder aufgelöst.

Sie erzeugt in essigsauren und salpetersauren Bleioxydlösungen einen weissen, flockigen Niederschlag, welcher in kochendem Wasser ein wenig löslich ist. Die Auflösung setzt beim Erkalten kleine flitterartige Krystalle ab.

Sie bildet mit Ammoniak ein krystallisirbares saures Salz.

Diess sind aber alles Eigenschaften, welche der Aepfelsäure der Früchte angehören; das einzige, wodurch sie sich von dieser unterschied, bestand darin, dass es dem Verfasser nicht gelang, sie krystallisirt darzustellen.

Digitized by Google

feuchtet, röthet es Lackmuspapier, besitzt wohl auch manchmal eine sauren Geschmack.

Die wässerige Lösung behält selbst nach dem Filtriren ein opalisirendes Ansehen, welches von einem Rückhalt unauflöslicher, stickstoffhaltiger Materie herrührt, die zum Theile durch das Filter gegangen, zum Theil auf demselben zurückgeblieben ist.

Starker, siedender Alkohol entzieht dem arabischen Gummi sauren äpfelsauren und salzsauren Kalk, salzsaures und essigsaures Kali, Chlorophyll und eine wachsähnliche Materie.

Giesst man einige Tropfen von einer concentrirten Chlorlösung in eine gefärbte Gummilösung, so wird diese sofort entfärbt. Lässt man dann die Flüssigkeit eine halbe Stunde lang kochen, um das Chlor oder die Salzsäure zu verjagen, so ist diese Lösung zu jedem technischen Zweck anwendbar.

100 Theile arabisches Gummi enthielten

17,60	Wasser *)
79,40	Arabin
3,00	Asche

Diese Asche enthielt ausser kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalke noch etwas wenigen phosphorsauren Kalk und salzsaures Kali, ferner Eisenoxyd, Thonerde, Kieselerde und Talkerde. In Bezug auf den Gehalt an kohlensauren Kali, welchen *Vauquelin* läugnet, hat der Verfasser den Versuch mit einer grossen Anzahl verschieden gefärbter Gummiproben wiederholt, stets aber dasselbe Resultat erhalten.

Senegalgummi.

Es kommt zuweilen in faustgrossen, eiförmigen, hohlen Stücken vor. Seine Dichtigkeit ist gleich = 1,436.

*) Den Wassergehalt bestimmte der Verfasser durch Austrocknen im luftverdünnten Raume bei einer Temperatur von 125°. Diesem Umstand ist auch der Unterschied zwischen den obigen Zahlergebnissen und denen von *Gay-Lussac* und *Thénard* beizumessen. Diese Chemiker hatten das Austrocknen in offner Luft und bei 100° bewerkstelligt.

Digitized by Google

100 Theile Wasser lösen bei 20° 18,49 und bei 100° 24,17 davon auf.

Gegen Alkohol, Chlor, Schwefel- und Salpetersäure verhält es sich wie arabisches Gummi.

100 Theile desselben liefern durch Erhitzung mit 500 Theilen Salpetersäure 16,70 Schleimsäure und ausserdem Oxalsäure.

Das Senegalgummi konnte in folgende nähere Bestandtheile zerlegt werden:

16,10	Wasser
81,10	Arabin
2,80	Asche

das Arabin bestand aus

43,59	Kohlenstoff	=	6 Atom
50,07	Sauerstoff	=	5 „
6,23	Wasserstoff	=	10 „
0,11	Stickstoff		

Die Bestandtheile der Asche waren dieselben wie beim arabischen Gummi.

Schleim von gereinigtem Leinsamen.

Man erhält diese Substanz durch wiederholte halbstündige Digestion des gereinigten Leinsamens mit der achtfachen Menge Wasser bei der Temperatur von 50 bis 60°, und rasches Verdampfen der durchgeseihten Auszüge in einer Schale von Porcellan im Wasserbade. Der also erhaltene trockene Schleim erscheint in Form von rothgelben, zerbrechlichen, leicht pulverisirbaren Platten von eigenthümlichen Geruche. Er röthet Lackmus, quillt im Wasser auf und verdickt es sehr; er ist unlöslich in Alkohol, nicht krystallisirbar, wird weder durch Gallusaufguss noch durch Chlor gefällt und färbt sich nicht blau durch Iod. Das letztere findet aber mit dem aus käuflichen Leinmehl bereitetem Schleime Statt, und deutet unstreitig auf Beimischung irgend einer andern Mehlart.

In einer Glasröhre erhitzt, entwickelt dieser Schleim Ammoniak. Mit Salpetersäure liefert er Schleimsäure. Durch Wasser wird er in zwei Theile geschieden, einen löslichen und einen unlöslichen.

Digitized by Google

Nähere Bestandtheile.		Entfernte Bestandtheile.	
Wasser . .	10,30	Kohlenstoff	34,30
Auflösliche Theile	52,70	Stickstoff .	7,27
Unauflösliche Theile	29,89	Sauerstoff	52,78
Asche . .	7,11	Wasserstoff	5,65
	100,00		100,00

Die Asche enthält kohlensaures Kali und kohlensauren Kalk, phosphorsauren Kalk, Chlorkalium, schwefelsaures Kali, Eisenoxyd, Thon- und Kieselerde.

Die unauflöslichen Theile lieferten bei der Behandlung mit Salpetersäure keine Schleimsäure, sie wurden also nicht weiter untersucht.

Die löslichen Theile lieferten durch Behandlung mit der vierfachen Menge Salpetersäure 14,25 pr. C. Schleimsäure, und besassen im Uebrigen die Eigenschaften des Arabins.

Nähere Bestandtheile.		Entfernte Bestandtheile.	
Wasser . .	14,00	Kohlenstoff	44,75 = 6 Atom
Arabin und stickstoff-		Sauerstoff	48,68 = 5 „
haltige Materie .	67,50	Wasserstoff	5,56 = 9 „
Asche . .	18,50	Stickstoff	1,01
	100,00		100,00

Der Stickstoff rührt wahrscheinlich von einem Rückhalt an unauflöslicher Materie her.

II. *Bassorin.*

Darstellung. Bassoragummi wird so lange mit kaltem Wasser behandelt, als dieses noch etwas daraus aufnimmt, man lässt dann den Rückstand abtropfen und trocknet ihn im Wasserbad in einer Schale von Silber.

Allgemeine Eigenschaften. Fest, farblos, geruchlos, halb durchsichtig, geschmacklos, unkrystallisirbar, schwer zu pulvern. Unlöslich in kaltem und heissem Wasser, worin es nur anschwillt; unlöslich in Alkohol, unfähig zur Weingährung.

100 Theile davon lieferten durch Behandlung mit 1000 Theilen Salpetersäure 22,61 Schleimsäure, ausserdem Kleesäure. Durch Behandlung mit Schwefelsäure wurde eine süsse, krystallisirbare Substanz erhalten, welche keiner geistigen Gährung fähig war.

Digitized by Google

Elementare Zusammensetzung.

Kohlenstoff	37,28	=	10 Atom
Sauerstoff	55,87	=	11 „
Wasserstoff	6,85	=	22 „
	100,00		

Die untersuchten Bassorin haltigen natürlichen Gummen waren folgende:

Bassoragummi.

Seine Dichtigkeit ist = 1,359. Es besitzt eine wenig gelblich weisse Farbe. Die Stücke, in denen es vorkommt, sind von mittlerer Grösse, einige hohl, andere abgeplattet und gefurcht, noch andere mit Auswüchsen besetzt.

Siedender Alkohol zieht daraus Chlorophyll, eine wachsähnliche Substanz, essigsaures Kali, salzsauren und sauren äpfelsauren Kalk aus.

Mit Wasser schwillt das Bassoragummi stark auf; es wird in zwei Theile getrennt, einen auflöslichen und einen unlöslichen. Der auflösliche Theil kommt in Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem arabischen Gummi überein. Die näheren und entfernteren Bestandtheile desselben sind nämlich:

Wasser	12,30		Kohlenstoff	43,46 = 6 At.
Arabin	81,20	. . . .	Sauerstoff	50,28 = 5 „
Asche	6,50		Wasserstoff	6,26 = 10 „

100 Theile davon liefern durch Behandlung mit 400 Theilen Salpetersäure 15,42 Schleimsäure, ausserdem Oxalsäure.

Der unlösliche Theil besteht aus Bassorin mit einem Rückhalte von phosphorsaurem Kalke, von Thonerde, Kieselerde, Eisenoxyd und Talkerde.

Tragant h.

Seine Dichtigkeit beträgt 1,384. Zwischen 40 und 50° erwärmt, lässt es sich leichter pulvern als bei gewöhnlicher Temperatur. In Wasser gelegt, schwillt es ungemein stark auf und bildet damit einen dicken Schleim, welcher mit der Luft in Berührung gelassen, besonders bei erhöheter Temperatur, nach Verlauf einiger Wochen einen

Digitized by Google

Geruch verbreitet, der dem von Stärke, die sich unter denselben Umständen befindet, und dem von Buttersäure ähnlich ist.

Lässt man den Traganth zu wiederholten Malen mit Wasser kochen, bis er die Consistenz von Kleister angenommen hat, und giesst dann einige Tropfen Iodtinctur hinzu, so färbt sich der davon berührte Theil alsbald dunkelblau. Als indess ein Theil Traganth mit 40 Theilen Wasser anhaltend gekocht, die Flüssigkeit dann durch dreifaches Fliesspapier filtrirt und hierauf mit Iodtinctur geprüft wurde: so erlitt die sehr helle Flüssigkeit keine Farbenänderung, wohl aber wurde der auf dem Filter zurückgebliebene Theil stets blau gefärbt.

Unter dem Mikroskop bietet der fein zertheilte und mit Wasser befeuchtete Traganth Kügelchen von verschiedenen Formen dar, von welchen die einen rundlich, die anderen länglich sind. Die ersteren gleichen in Gestalt und Grösse Kartoffel-Stärkemehlkügelchen und werden allein durch Iod gebläuet.

Mit Hülfe des Wassers kann der Traganth in zwei Theile, einen löslichen und einen unlöslichen getrennt werde. Der lösliche Theil lieferte

Wasser	12,10
Arabin	76,40
Asche	11,50
	100,00

100 Theile davon erzeugen mit 400 Theilen Salpetersäure 15,21 Schleimsäure, ausserdem Kleesäure.

Die unlöslichen Theile erzeugten mit der 10fachen Menge Salpetersäure 22,53 Schleimsäure, ausserdem Kleesäure. Die Analyse ergab als nähere und entfernte Bestandtheile:

Wasser	18,71				
Bassorin nebst unlöslicher Stärke	77,02	Kohlenstoff	35,79	= 9	Atom
		Sauerstoff	57,10	= 11	„
		Wasserstoff	7,11	= 22	„
Asche	4,27				

Ueberhaupt lieferten 100 Theile Traganth

Digitized by Google

Wasser . . .	11,10
Arabin . . .	53,30
Bassorin und unlösliche Stärke	33,10
Asche . . .	2,50
	100,00.

Die Bestandtheile der Asche waren dieselben wie bei den anderen Gummiarten.

III. *Cerasin.*

Darstellung. Ein Theil Kirschharz wird mit 400 Th. Wasser von 20° Temperatur übergossen, zwölf Stunden lang unter öfterm Umrühren digerirt, die Flüssigkeit abgegossen und mit dem Rückstand aufs Neue in derselben Weise verfahren, so lange als das Wasser noch etwas aufnimmt. Man sammelt dann das Ungelöste auf einem Seihetuch und trocknet es im Wasserbade.

100 Theile des also erhaltenen Cerasins lieferten

8,40	Wasser
90,60	Cerasin
1,00	Asche
100,00	

Allgemeine Eigenschaften. Fest, farblos, halbdurchsichtig, geschmack- und geruchlos, unkrystallisirbar, leicht zu pulvern, unlöslich in Alkohol und der Weingährung unfähig. In kaltem Wasser schwillt es etwas auf; mit siedendem Wasser sind die Erscheinungen, welche sich darbieten, bemerkenswerth.

Lässt man nämlich 1 Grm. Cerasin 6 Stunden lang in einem gläsernen Gefässe mit zwei Liter Wasser kochen, indem man das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt, so wird es aufgelöst. Verdampft man darauf die durchsichtige Flüssigkeit zur Trockne, so bleibt ein Rückstand, welcher zu Folge einer Analyse zusammengesetzt ist aus

Wasser	8,402
Arabin	90,587
Asche	1,011
	100,000

Was aber so nahe wie möglich mit der Zusammensetzung des Cerasins vor dem Kochen übereinstimmt, und

Digitized by Google

zur Genüge beweist, dass das Cerasin durch Kochen mit Wasser, ohne irgend etwas aufzunehmen, in Arabin verwandelt werde. Der Verfasser findet sich hierdurch zu dem Schlusse veranlasst, dass das in den aus den heissen Landstrichen Asiens und Afrika's zu uns kommenden Gummiarten enthaltene Arabin einem ähnlichen Umstande seinen Ursprung verdanken möge, indem nämlich die dort natürliche Wärme die Stelle der in obigen Versuchen zur Umwandlung des Cerasins erforderlichen künstlichen Erwärmung vertrete.

Der Verfasser hat folgende Cerasin haltige natürliche Gummen untersucht.

Kirschgummi.

Sein specifisches Gewicht beträgt 1,475. Es ist farblos oder dem arabischen Gummi ähnlich gefärbt. Die Form seines Vorkommens ist entweder der des Senegalgummi ähnlich, oder stalaktitisch; zuweilen enthält es Holzstücken. Es röthet Lackmuspapier und schmeckt wohl auch manchmal sauer. Wärme, Licht und Chlor üben darauf dieselben Wirkungen aus, wie auf arabisches Gummi.

In Wasser schwillt es langsam auf und löst sich nur zum Theile, niemals aber vollständig, wie gross auch die verwandte Wassermenge sey. Lässt man es aber einige Stunden lang in einer grossen Menge Wasser kochen, so ist die Lösung vollständig. Die Auflösung wird durch Weingeist gefällt; *Thomson's* entgegengesetzte Angabe beruht auf einen Irrthum.

Alkohol, Schwefel- und Salpetersäure wirken darauf wie auf arabisches Gummi. 100 Theile liefern mit 400 Th. Salpetersäure 15,54 Schleimsäure und ausserdem Kleesäure.

Resultate der Analyse.

Wasser	12,00		
Arabin	52,10	Kohlenstoff .	43,69
Cerasin	34,90	Sauerstoff .	50,08
Asche	1,00	Wasserstoff .	6,23
	100,00		100,00

Die Bestandtheile der Asche waren dieselben, wie im

Digitized by Google

arabischen Gummi, mit Ausnahme des schwefelsauren Kalis, welches sich im letztern nicht findet.

Aprikosengummi.

Seine Dichtigkeit beträgt 1,469. Die übrigen Eigenschaften kommen mit denen des Kirschgummi's überein.

100 Theile liefern mit 400 Theilen Salpetersäure 15,97 Schleimsäure und Kleesäure.

Nähere Bestandtheile.		Entfernte Bestandtheile.	
Wasser . .	6,82	Kohlenstoff .	44,03
Arabin und Cerasin	89,85	Sauerstoff .	49,76
Asche . .	3,33	Wasserstoff .	6,21
	100,00		100,00.

Pflaumengummi.

Specifisches Gewicht 1,491. Im Uebrigen dem Kirschgummi ähnlich; liefert 15,78 pr. C. Schleimsäure, ausserdem Kleesäure.

Nähere Bestandtheile.		Entfernte Bestandtheile.	
Wasser . .	15,15	Kohlenstoff .	44,56
Arabin und Cerasin	82,23	Sauerstoff .	49,29
Asche . .	2,62	Wasserstoff .	6,15
	100,00		100,00.

Pfirsichgummi.

Specifisches Gewicht 1,421. Die übrigen Eigenschaften denen des Kirschgummi's ähnlich; liefert 14,99 pr. C. Schleimsäure und Kleesäure.

Nähere Bestandtheile.		Entfernte Bestandtheile.	
Wasser . .	14,21	Kohlenstoff .	43,01
Arabin und Cerasin	82,60	Sauerstoff .	50,52
Asche . .	3,19	Wasserstoff .	6,31
	100,00		100,00.

Mandelgummi.

Dichtigkeit = 1,53; sonst mit dem Kirschgummi übereinstimmend. Liefert 15,03 Schleimsäure, ausserdem Kleesäure.

Nähere Bestandtheile.		Entfernte Bestandtheile.	
Wasser . .	13,79	Kohlenstoff .	53,29
Arabin und Cerasin	83,24	Sauerstoff .	49,97
Asche . .	2,97	Wasserstoff .	6,24
	100,00		100,00.

Digitized by Google

N o t i z e n.

Vermischte chemische Bemerkungen,

von

A d. D u f l o s.

I. *Baryumeisencyanür und Doppelverbindung desselben mit Kaliumeisencyanür.*

Man hält allgemein das Salz, welches sich niederschlägt, wenn eine kochend heisse Lösung von zwei Theilen krystallisirten Kaliumeisencyanürs mit einer gleichfalls kochend heissen Lösung von 1 Theile krystallisirten Chlorbaryums vermischt wird, für reines Baryumeisencyanür — dem ist aber nicht so; es ist vielmehr das so erhaltene Salz eine Verbindung von Baryumeisencyanür mit Kaliumeisencyanür in bestimmten Verhältnissen *).

Um reines kalifreies Cyaneisenbaryum zu bereiten, ist es nicht allein nothwendig, Baryumchlorid und Kaliumeisencyanür in angemessenen stöchiometrischen Verhältnissen, also auf 2 M. G. krystallisirten Chlorbaryums ($= 2(\dot{Ba}\ddot{Cl}+2\dot{H}) = 30{,}24$) 1 M. G. kryrtallisirten Kalium-

*) Es dürfte vielleicht auffallend erscheinen, dass *Berzelius*, welcher das Baryumeisencyanür analysirte, einer solchen Beimischung nicht gedenkt, wiewohl er auch jene Bereitungsweise angiebt; allein das von *Berzelius* untersuchte Salz war durch Behandlung von Berlinerblau mit kaustischem Baryte bereitet worden, auf welchem Wege die berührte Verunreinigung natürlich nicht stattfinden kann.

Digitized by Google

eisencyanürs ($= Fe\,\text{Ꞓ}y + 2\,K\,\text{Ꞓ}y + 3\,\dot{H} = 26{,}46$) anzuwenden, sondern es ist sogar erforderlich, einen bedeutenden Ueberschuss von Chlorbaryum zu nehmen und das erhaltene Salz ausserdem noch mit einer wässerigen Lösung von Chlorbaryum zu kochen. Man erhält in dieser Weise ein weisses krystallinisches Pulver von schwach gelblicher Farbe, welches 584 Theile kaltes und 116 Th. kochendes Wasser zur Auflösung bedarf, beim Glühen sich verkohlt ohne vorher zu schmelzen, und eine Masse hinterlässt, welche damit digerirtem Wasser keine alkalische Reaction ertheilt. Nach der Analyse von *Berzelius* entspricht die Zusammensetzung des Baryumeisencyanürs der stöchiometrischen Formel $Fe\,\text{Ꞓ}y + 2\,Ba\,\text{Ꞓ}y + 6\,H = 37{,}1758$ *).

Das vorhin erwähnte vierfache alkalische Cyanür erscheint in hellgelben Krystallen; es erfordert zur Auflösung 38 Th. kalten und 9,5 Th. kochenden Wassers; in einem Platintiegel über der Weingeistlampe geglüht, kommt es in Fluss und hinterlässt einen Rückstand, welcher sich in Wasser zum Theil auflöst und eine alkalische Flüssigkeit liefert.

50 Gr. des Salzes wurden in einem tarirten Platintiegel so lang in einer Temperatur zwischen 50 und 60° hingestellt, als noch eine fernere Gewichtsabnahme bemerkt werden konnte. Die Krystalle waren zu einem weissen Pulver zerfallen und hatten 3 Gr. an Gewicht verloren. Das verwitterte Salz wurde beim Zutritte der Luft anhaltend geglüht, bis alles darin enthaltene Cyan vollständig zerlegt war, der Rückstand in Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure präcipitirt. Der auf einem Filter gesammelte, wohl ausgewaschene und getrocknete schwefelsaure Baryt wog nach dem Glühen 25,5 Gran. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch kaustisches Ammoniak das Eisenoxyd gefällt, die Menge desselben betrug nach dem Glühen 8,5 Gr.

*) Vgl. dieses Journal ält. R. B. XXX. S. 23. — *Dulk* in seinen synoptischen Tabellen, giebt irriger Weise 4 M. G. Wasser an, und setzt also das M. G. des Baryumeisencyanürs = 34,92624. Eben so irrig ist auch die a. a. O. für das Kaliumeisencyanür gegebene Formel.

Digitized by Google

Die Flüssigkeit, woraus das Eisenoxyd abgeschieden worden war, hinterliess nach Verdampfen und gelindem Glühen 16,5 Gr. Chlorkalium.

Stellen wir nun diese Resultate zusammen, so erhalten wir:

3 Gr.	Gewichtsverlust beim Trocknen	=	3,000 Wasser
8,5 „	Eisenoxyd	=	7,526 Eisen
25,5 „	schwefelsauren Baryt . .	=	14,986 Baryum
16,5 „	Chlorkalium	=	8,604 Kalium
	Verlust	=	15,884 Cyan
			50,000

und es ergiebt sich demnach das untersuchte Salz als eine Verbindung von gleichen M. G. wasserleerem Kalium- und Baryumeisencyanür mit 3 M. G. Wasser, entsprechend der stöchiometrischen Formel:

$$(Fe\,Cy + 2\,Ba\,Cy) + (Fe\,Cy + 2\,K\,Cy) + 3\dot{H} = 56{,}8892.$$

II. *Cyanquecksilber.*

Die günstigen Resultate, welche den S. 114 des vorliegenden Bandes gegebenen Vorschlag, sich des Baryumeisencyanürs zur Bereitung des Cyanquecksilbers zu bedienen, veranlassten, waren mit Anwendung von nach *von Iltner's* Methode bereitetem Baryumeisencyanür *) erhalten worden.

Als nun der Versuch in etwas grösserm Maassstabe wiederholt und hierzu Baryumeisencyanür verwandt wurde, welches durch Zusammengiessen zweier kochend heisser Lösungen von Chlorbaryum und Kaliumeisencyanür, in übrigens angemessenen Verhältnissen **), bereitet worden war, so fanden sich die zuletzt angeschossenen Krystalle des Quecksilbercyanides mit Krystallen von schwefelsaurem Kali verunreinigt, und diess veranlasste die Entdeckung des im Vorhergehenden beschriebenen Salzes. Weil

*) Diese Methode besteht in Behandlung von Berlinerblau mit Schwefelbaryumlösung, vgl. *v. Iltner's Beiträge zur Geschichte der Blausäure* u. s. w. S. 66.

**) Durch ein Versehen sind S. 114 auf $26\frac{1}{2}$ Theile des alkalischen Doppelcyanürs 15 Theile Chlorbaryum statt 30 Theile vorgeschrieben.

Digitized by Google

aber durch die Bildung dieses Salzes die a. a. O. hervorgehobene Anwendbarkeit des Baryumeisencyanürs zur Darstellung von Cyanquecksilber gar sehr modificirt wird: so wurden anderweitige Versuche angestellt, um zu erforschen, ob nicht durch Anwendung irgend einer andern, leichter rein darzustellenden, Cyanverbindung derselbe Zweck erreicht werden könne, und es ergab sich daraus als Resultat, dass Bleieisencyanür dazu das tauglichste Mittel sey. Diese Verbindung wird sehr leicht erhalten, durch Fällung von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyde mit Kaliumeisencyanür; ihre Zusammensetzung entspricht nach der Analyse von *Berzelius* der Formel $Fe\,\dot{C}y + 2\,Pb\,\dot{C}y + 3\,\dot{H}$; ihre Zahl ist also = 42,55379.

Behufs der Bereitung des Cyanquecksilbers werden 43 Theile Bleieisencyanür mit 37½ Theilen trockenen schwefelsauren Quecksilberoxydes innigst gemischt, mit der zehnfachen Menge Wassers angerührt, das Ganze ¼ Stunde lang gekocht, dann filtrirt. Im Rückstande bleibt schwefelsaures Bleioxyd und basisches Berlinerblau.

III. *Chlorbaryum.*

Wird ein inniges Gemeng aus 15 Theilen feingepulverten Schwerspaths, 3½ Theilen Kohlenpulvers und 9 Th. Chlorcalciums so lange geglüht, als sich noch aus der dickflüssigen Masse Flämmchen von Kohlenoxydgas entwickeln, die Masse dann mittelst eines eisernen Löffels herausgenommen, mit kochendem destillirten Wasser ausgezogen und das Ganze auf ein Filter gebracht: so liefert die Lösung beim Verdampfen eine dem verwandten schwefelsauren Baryt gleichkommende Menge krystallisirten Chlorbaryums, welches man durch nochmalige Auflösung und Krystallisation vom anhangenden Chlorcalcium reinigt.

IV. *Schwefelmilch.*

Der in dem vorhergehenden Processe nach dem Auslaugen des Chlorbaryums auf dem Filter Zurückgebliebene Rückstand besteht zum grössten Theil aus Schwefelcalcium. Uebergiesst man dasselbe in einem eisernen Kessel mit der zehnfachen Menge Wasser, fügt dazu noch 8 Theile Schwe-

Digitized by Google

fel, kocht das Ganze eine Stunde lang, filtrirt und laugt den Rückstand mit heissem Wasser aus, so erhält man eine dunkelgelb gefärbte Lösung von Fünffach-Schwefelcalcium. Man verdünnt diese mit noch mehr Wasser und setzt unter fortwährendem Umrühren so lange stark verdünnte Salzsäure hinzu, bis die Flüssigkeit nicht mehr gelb, sondern rein milchweiss erscheint und sich Schwefelwasserstoffgas zu entwickeln anfängt. Man giesst die Flüssigkeit ab, sammelt den gefällten Schwefel auf einem Filter, wäscht und trocknet ihn; er wird 6 bis 8 Theile betragen, je nachdem die Zerlegung des Schwerspaths mehr oder weniger vollständig gewesen war.

V. *Antimonschwefeliges Schwefelnatrium.*

Das in obiger Weise erhaltene Schwefelcalcium kann auch zur Darstellung des antimonschwefeligen Schwefelnatriums verwandt werden. Zu diesem Behuf übergiesst man es in einem eisernen Gefässe mit der zehnfachen Menge Wasser, setzt dazu 18 Unzen krystallisirten kohlensauren Natrons und 6 Unzen Schwefel und kocht das Ganze eine Stunde lang. Man filtrirt darauf die Flüssigkeit und lässt sie in einem wohlverschlossenen Gefässe mit 12 Unzen feingepulverten Schwefelantimons 24 Stunden lang in Digestion stehen, wobei man Sorge trägt, das Gefäss zuweilen umzuschütteln. Nach Verlaufe dieser Zeit filtrirt man ab und lässt bis zum Krystallisationspuncte verdampfen. Man erhält 15 bis 18 Unzen krystallisirten antimonschwefeligen Schwefelnatriums *).

VI. *Schwefelcyankalium.*

Wird fein zerriebenes Berlinerblau mit aufgelöstem Fünffach-Schwefelkalium digerirt, das Ganze dann auf ein Filter gebracht und die Flüssigkeit geprüft, so findet man, dass sich keine Spur Schwefelcyankalium gebildet hat, denn die Flüssigkeit giebt mit Eisenoxydsalzen einen

*) In der unlängst erschienenen, vom Prof. *Pfaff* in Kiel ausgearbeiteten, *Pharmacopoea Slesvico-Holsatica* ist dieses Präparat unter dem Namen *Natrium sulfurato-stibiatum* aufgenommen.

Digitized by Google

rein blauen Niederschlag und liefert beim Verdampfen Kaliumeisencyanür in Krystallen.

Man erhält ein eben so negatives Resultat, wenn man das alkalische Sulphurid in Alkohol statt in Wasser auflöst.

Setzt man zu einer wässerigen Lösung von Cyanquecksilber so lange aufgelöstes Dreifach-Schwefelkalium, als noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt diesen ab, und dampft die Flüssigkeit ein, so erhält man Krystalle von Schwefelcyankalium.

Anhang.

Gelehrte Gesellschaften.

Nachträge zu dem Extrait du Programme de la Société Hollandaise des Sciences à Harlem pour l'Année 1832 *).

De Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen te *Haarlem* hield hare *negen en zeventigste* jaarlijksche algemeene Vergadering op den 19 Mei. De presiderende Directeur Mr. *J. P. Van Wickevoort Crommelin* verzocht den Secretaris verslag te doen van hetgeen bij deze Maatschappij, sedert de laatste Algemeene vergadering van 1831, was ingekomen. Hieruit bleck het, betreffende

Natuurkundige Wetenschappen.

I. Dat de schrijver van het antwoord op de vraag: — „Welke is de zekerste en gemakkelijkste en voordeeligste bereiding van de *Emetine* uit *Ipecacuanha* en andere, dat bestanddeel bevattende, planten? 2°. Wat heeft men tot dusverre waargenomen als kenmerk eener zuivere bereiding van dit bestanddeel? 3°. In

*) Vgl. S. 123 ff. und 175 ff. — Diese Nachträge sind entlehnt aus den zu diesem Zwecke von dem immerwährenden Secretär der Gesellschaft, Herrn *van Marum*, eingesandten vollständigen Programm in holländischer Sprache, und werden, aus Gründen, wie gewöhnlich, in der Sprache des Originals wörtlich und genau hier mitgetheilt.

Digitized by Google

welke evenredigheid staat het braakverwekkend vermogen van het laatste tot tat van de beste *Ipecacuanha*? 4°. Welke is de beste wijze, om hetzelve met veiligheid toe te dienen?" — welk antwoord door de Algemeene Vegadering van voorleden jaar is geoordeeld waarlijk verdiensten te hebben, eene bijdrage tot hetzelve heeft gezonden ter voldoening aan de aanmerkingen, op hetzelve gevallen. Dit antwoord, door deze bijdragen met nieuve waarnemingen verrijkt en verbeterd, is nu waardig geoordeeld met den gouden eerprijs bekroond te worden. — Bij de opening van het billet bleek hiervan schrijver te zijn: Dr. *J. H. F. Wigand*, te *Freysa*, in *Kur-Hessen*.

De opgever der vraag heeft goedgevonden zich niet te noemen.

II. Dat op de vraag, betreffende de Chemische ontleding van bewerktuigde dierlijke en plantaardige zelfstandigheden tot in hunne eenvoudige bestanddeelen en het onderzoek van derzelver evenredigheid (in 1828 voorgesteld en in 1830 herhaald), in een vorig jaar was ingekomen en antwoord in 't Hoogduitsch, geteekend: *Tendre à la perfection etc.*, doch toen te laat, om door de Algemeene Vergadertng beoordeeld te worden. De schrijver niet goedgevonden hebbende dit antwoord door eene bijdrage op de hoogte der wetenschap te brengen, is hetzelve geoordeeld ten dezen opzigte te verre ten achteren te zijn, om met den gouden eerprijs te worden bekroond.

IV. Dat op de vraag: — Daar het met de meerdere vorderingen der Scheikunde, vooral uit de proeven van *Faraday* gebleken is, dat vele zelfstandigheden, die vroeger alleen als luchtvormige of permanent gazvormige ligchamen bekend waren, door drukking of persing en sterke koude, hetzij tot vaste, hetzij tot dropvormige ligchamen kunnen verdigt worden, waardoor de verdeeling der veerkrachtige ligchamen in dampvormige en luchtvormige onzeker wordt of gedeeltelijk vervallen is, zoo wordt gevraagd: „1°. In hoeverre kan de voornoemde verdeeling nog worden behouden, en welke zelfstandigheden moet men lucht- of gaz-vormige, welke daarentegen dampvormige noemen? 2°. Welk nuttig gebruik in kunsten en fabrijken kan van de zelfstandigheden, die door sterke koude of persing verdigt zijn, gemaakt worden, hetzij wegens derzelver veerkracht en uitzetting, hetzij wegens andere eigenschappen?" — was ingekomen en antwoord in 't Fransch, geteekend: *Vous qui combinez etc.* — Dit antwoord, ofschon blijken drageude van de kunde en van den ijver des schrijvers, is geoordeeld onvoldoende wegens deszelfs onduidelijkheid, en vermits het tweede lid der vraag bijna geheel onbeantwoord gebleven is.

Digitized by Google

V. Dat op de vraag: — Daar men, niettegenstaande veelvuldig onderzoek omtrent den waren aard van het *Secale cornutum* (Moederkoorn, *Mutterkorn*), echter tot nu toe in het onzekere gebleven is, wat men te denken heeft van zoo vele uiteenloopende berigten omtrent de uitwerkselen van dit voortbrengsel op het menschelijk ligchaam, wanneer de rogge, die daarmede ontaard is, hetzij tot voedsel, hetzij tot geneesmiddel gebruikt wordt; als ook van hetgeen verhaald wordt van verschijnselen, die in heete landen volgen op het gebruik van de *Maïs*, met dergelijk voortbrengsel bezet: zoo vraagt men „eene Verhandeling, waarin al hetgeen omtrent dit onderwerp wel bewezen of wel waargenomen is of worden kan, kortelijk bijeengesteld is, en daarbij kortelijk aangetoond, welke, daaromtrent verspreide, berigten nadere bevesting vereischen." — waren ingekomen twee antwoorden, waarvan het eene, in t' Hoogduitsch, is geteekend: *Multa fiunt eadem, sed aliter*, en het andere in 't Neêrduitsch, geteekend: *ὁ δε καιρὸς* etc. — De Secretaris heeft aan de voorafgegane vergadering der Directie aangetoond, dat het Hogduitsche antwoord bijna geheel eene vertaling is van eene uitmuntende Latijnsche verhandeling: *Inquisitio in secale cornutum, auctore H. A. L. Wiggers*, welke den 4 Junij door de Medische Faculteit te *Göttingen* is bekroond en in October aldaar is in 't licht gegeven. — De Vergadering zeer verontwaardigd, dat men bij deze Maatschappij, alweder, even als in 1820 en 1824, meet een, uit een gedrukt stuk ontleend, geschrift de medaille en de premie heeft trachten te verkrijgen, heeft goedgevonden het billet, hetwelk bij dit stuk gevonden is, te openen, zoo als van wegen de Directie der Maatschappij in het Programma van 1820 is aangekondigd, bij een volgend *plagiat* te zullen doen. In het billet las men: *Hans Hugy, Administrator der Kohlischen Apotheke te Coppenbrugge bij Hannover.* — Men vond wijders goed aan den verdienstelijken schrijver der Neêrduitsche verhandeling, wanneer hij vrijheid geeft tot het openen van zijn naambriefje, den zilzeren eerpenning aan te bieden als bewijs der tevredenheid der Maatschappij over zijnen arbeid, en hem zijne verhandeling terug te zenden, met vrijheid, om darvan zoodanig gebruik te maken, als hij voegzaam zal oordeelen.

VII. Dat op de vraag: — Sedert de ontdekking van het *Jodium* (de kelpstof) is dit merkwaardig ligchaam, op onderscheidene wijzen, in-en uitwendig als geneesmiddel in zeer vele ziekten en gebreken aangewend. Vele Genees-en Heelkundigen hebben er uitmuntende uitwerkselen van waargenomen; andere Geneeskundigen hebben van het *Jodium* geene uitwerking, b. v. tegen *struma*, waartegen deze stof het meest is aanbevolen, on-

Digitized by Google

dervonden; anderen hebben op deszelfs onvoorzigtigte toediening gevaarlijke toevallen, ja den dood zelven zien volgen. — „De Maatschappij vraagt eene, op reden en ondervinding, zoo van den schrijver zelven als van anderen steunende, Verhandeling, waarin de geneskrachten van het *Iodium* zoo naauwkeurig mogelijk worden bepaald, en de ziekten, zoo in- als uitwendige, waarin het te pas komt, worden aangewezen." — was ingekomen en antwoord in 't Neêrduitsch, geteekend: *At prudenter a prudente medico, si methodum nescis, abstine. Börh.* — De Vergadering heeft dit antwoord den gouden eerprijs waardig geoordeeld, en daarenboven goedgevonden aan den schrijver nog toe te leggen de premie van *f* 150, zoodra deze gebruik zal hebben gemaakt van die aanmerkingen, welke hem zullen worden medegedeeld, en zal hebben ingezonden die bijvoegsels, waartoe hij zich in dit antwoord bereid verklaard heeft. — Bij de opening van het billet bleek het, dat van dit antwoord schrijver is: *S. J. Galama, Stads Doctor in de Genees- en Verloskunde te Sneek.*

Deze vraag werd in 1832 opgegeven door Prof. N. C. De Fremery, te Utrecht, aan wien nu, volgens den regel, de zilveren eerpenning wordt aangeboden.

VII. Dat op de vraag: — Aangezien thans vele geologen de gronden, die op vele plaatsen het bovenste gedeelte der aarde uitmaken, in *diluviale* en *alluviale* formatiën onderscheiden, en veronderstellen, dat de eerstgenoemde niet dan door eene buitengewone, thans niet bestaande oorzaak zijn voortgebragt, en derhalve van eene laatste algemeene omwenteling, die aan de tegenwoordige gesteldheid der aarde onmiddelijk is voorafgegaan, getuigen, terwijl daarentegen anderen van oordeel zijn, dat de bijzondere gesteldheid der zoogenaamde *diluviale* gronden, zonder het veronderstellen eener zoodanige buitengewone oorzaak, kan verklaard worden, zoo wordt gevraagd: „Welke is de gesteldheid, en welke zijn de zekere en vaste kenmerken der gronden, die men thans met den naam van *diluvium* bestempelt? Zijn dezelve werkelijk van andere, bijzonder van de *alluviale* gronden onderscheiden? Geeft een grondig onderzoek van dezelve, beschouwd in verband met de bekende oorzaken, waardoor de oppervlakte der aarde wordt veranderd, genoegzame redenen aan de hand, om derzelver ontstaan te verklaren, of dragen dezelve duidelijk blijken, dat zij niet dan door buitengewone oorzaken kunnen zijn voortgebragt?" — was ingekomen een antwoord in 't Hoogduitsch, geteekend: *Medium tenuere beati.* De Vergadering heeft geoordeeld, dat, vermits de schrijver van dit antwoord, tegen den regel, bij de Maatschappij aangenomen, die bij elk Programma jaarlijks uitdrukkelijk herhaald wordt, wel bewezene daadzaken met losse, ongegronde, gedeeltelijk genoegzaam weder-

Digitized by Google

legde, stellingen vermengd heeft, hetzelve geen aanspaak konde maken op den uitgeloofden eerprijs.

IX. Dat op de vraag: — „Welke zijn de eigenschappen, waaraan men eene goede, onder water hard wordende, mortel of metselspecie kan herkennen? Welke zijn deszelfs scheikundige bestanddeelen, en welke is de scheikundige vereeniging, die er bij dit hard worden tuschen deze bestanddeelen geboren wordt?" — was ingekomen een antwoord in het Hoogduitsch, geteekend: *involuta latet in alto veritas.* De Vergadering heeft deze verhandeling den gouden eerprijs waardig geoordeeld. Bij de opening van het billet bleek hiervan schrijver te zijn: Dr. *J. N. Fuchs, Professor der Mineralogie te Munchen.*

Deze vraag werd in 1830 opgegeven door Prof. van Breda, te Leiden, aan wien nu, volgens den regel, de silveren eerpenning werd overhandigd.

De overige onbeantwoord gebleven vraden van het Programma van 1831, die reeds eenmal herhaald zijn voor een bepaalden tijd, blijven nu voorgesteld voor een onbepaalden tijd, zoo als ook alle diegenen, welke bij vorige Programma's voor een onbepaalden tijd zijn voorgesteld.

De Maatschappij heeft goedgevonden de twaalf volgende Natuurkundige vragen voor te stellen, om

Te Beantwoorden vóór 1 *Januarij* 1834.

II. De Maatschappij verlangt eene Natuurlijke Geschiedenis der hooge Veenen, op zandgronden gelegen, van welke de lange turf gestoken wordt, zoo als die, welke in *Drenthe* tuschen *Meppel* en *Assen* en op andere plaatsen in *Noord-Nederland* en elders voorkomen? — Men verlangt bij de beantwoording dezer vraag: — 1°. „Eene opgave van alle de plaatsen in *Noord-Nederland*, waar zoodanige als de genoemde Veenen, op dergelijke zandgronden, gelegen zijn en deswegens het voorkomen hebben van dezelfde gelijktijdigege formatie te zijn. — Hierbij verlangt men tevens afzonderlijke opgave, waar dergelijke hooge Veenen op dergelijke gronden elders gelegen zijn; van elk dezer hooge Veenen verlangt men tevens, zoo veel doenlijk, te weten derzelver verschillende uitgestrektheid en dikte. — 2°. Men vraagt wijders: in hoeverre kan men op sommige plaatsen, alwaar van het bovengedeelte van zoodanige Veenen nog niets of weinig schijnt afgenomen te zijn, door een nauwkeurig onderzoek van de bovenlaag, duidelijke blijken aantoonen, uit welke soorten van Mos- of Moerasplanten deze Veenen ontstaan zijn? — 3°. Wat heeft men, op verschillende plaatsen, in deze hooge Veenen en in de zandgronden onder dezelve gevonden, hetwelk eenigen grond geeft, om te kunnen gissen, in welk tijdperk deze Veenen zouden zijn aangegroeid? — 4°. In hoe verre kan men uit den aard en de lig-

Digitized by Google

ging dier Veenen zelven afleiden, welke gesteldheid de oppervlakte der Aarde eertijds, toen die Veenen door blijkbaren laagswijze aangroei ontstaan zijn, moet gehad hebben, zonder welke die Veeneu niet konden zijn voortgebragt? en 5°. En welke verandering heeft derhalve aan de oppervlakte der Aarde moeten gebeurd zijn, waardoor de bedoelde Veenen hunnen hoogen stand verkregen hebben?"

V. Daar men sedert eenigen tijd ijzeren spoorwegen aangelegd heeft om, tot aanmerkelijke afstanden, reizigers en koopmansgoederen, met groote snelheid, door middel van stoomwagens te kunnen vervoeren, waarvan de spoorweg tusschen *Liverpool* en *Manchester*, in *Engeland*, een met het beste gevolg bekroond voorbeeld oplevert, en daar het schijnt, dat de uitgebreide vlakten, waaruit *Noord-Nederland* voor een groot gedeelte bestaat, dit Land bijzonder geschikt doen zijn tot het aanleggen van dergelijke spoorwegen, zoo vraagt de Maatschappij: — 1°. „Eene naauwkeurige opgave van hetgeen tot het aanleggen van ijzeren spoorwegen, op de verschillende gronden van *Nederland*, zoude vereischt worden. — 2°. Een onderzoek omtrent het al of niet wenschelijke van het aanleggen dezer wegen in *Nederland*, en, in het eerste geval, eene vergelijkende overweging van het voordeel, hetwelk zoodanige spoorwegen, in dit Land in het algemeen, zouden opleveren in tegenoverstelling van het nadeel, dat zij aan het vervoeren van reizigers en goederen langs de gewone openbare wegen en wateren zoude aanbrengen. — 3°. Een grondig onderzoek, tusschen welke plaatsen in *Nederland* het aanleggen van spoorwegen, indien hetzelve wenschelijk zij, met de meeste hoop op goed gevolg, zoude kunnen ondernomen worden."

Historische en letterkundige Vragen.

De Maatschappij herinnert, in vorige jaren de volgende vragen te hebben voorgesteld, om

Te Beantwoorden vóór 1 *Januarij* 1833.

Daar de pogingen, ter ontcijfering der verschillende Egyptische schriftsoorten aangewend, de aandacht der geleerde wereld thans ten hoogste bezig houden, en de oordeelvellingen over den meer of minder gunstigen uitflag van dien letterkundigen arbeid zeer uit een loopen, zoo verlangt de Maatschappij: „eene naauwkeurige opgave en grondige beoordeeling, van al hetgeen tot nu toe in dit vak is verrigt."

Zij wenscht gissing van zekerheid gescheiden en juist aangeteekend te zien, hoe ver men in deze zaak gevorderd zij.

De Maatschappij heeft goedgevonden thans de volgende Historische vraag voor te ftellen, om

Digitized by Google

Te Beantwoorden vóór 1 Januarij 1834.

„Wat kan men met genoegzame waarschijnlijkheid uit de oude Schrijvers bewijzen omtrent de Natuurlijke gesteldheid der *Nederlanden* in vroegere eeuwen, bijzonderlijk, omtrent den loop der rivieren, de veranderingen, aan het strand en de eilanden voorgevallen, als ook van de gesteldheid der *Zuiderzee*, toen onder den naam van *Lacus Flevus* bekend? En welke bewijzen van vorige gesteldheid heeft men in lateren tijd volgens echte berigten gevonden, of zijn er nog voorhanden?

Men verlangt, dat men hetgene daaromtrent gesteld wordt op nieuw beoordeele, — hetgeen men met zekerheid daarvan wete, wel onderscheide van hetgeen op losse gronden verondersteld worde of slechts eenen meerderen of minderen graad van waarschijnlijkheid hebbe, en dat men de plaatsen uit oudere en latere schrijvers, welke men tot bewijzen bijbrenge, woordelijk, in den vorm van aanteekeningen, afschrijve, om, ingevalle het ingeleverd antwoord bekroond worde, daaronder te worden geplaatst.

Het zal der Maatschappij aangenaam zijn, wanneer de Schrijvers hunne antwoorden, zoo veel mogelijk is, bekorten, door alles daarvan af te laten, hetwelk niet volstrekt tot de hoosdzaak, die zij vraagt, behoort. Zij verlangt in alles, wat men haar aanbiedt, duidelijkheid, met kortheid gepaard, en het welbewezene, van het op losse gronden gestelde juist onderscheiden te zien. — Wijders wordt herinnerd, dat, volgens befluit van Directeuren, geen antwoord ter beoordeeling zal worden aangenomen, hetwelk blijkt door de eigen hand des Schrijvers gesteld te zijn, en zelfs zal eene toegewezene Medaille niet kunnen worden afgegeven, wanneer, na de toewijzing, de hand des Schrijvers in het bekroonde stuk duidelijk erkend wordt; alsmede dat geene verhandeling, welke grootendeels tot eene voorlezing gediend heeft, ter beoordeeling bij de Maatschappij kan aangenomen worden, en dat, wanneer men dit van een reeds gunstig beoordeelt stuk mogt ontdekken, alsdan het daaromtrent genomen befluit zoude vervallen.

Tot Binnenlandsche Leden zijn verkoren:

P. J. Uylenbroek, Hoogleeraar in de Wis-, Natuur- en Sterrekunde te Leiden.

W. Vrolik, Ridder der Militaire Willemsorde, Hoogleeraar in de Ontleedkunde en Natuurlijke Historie te Amsterdam.

C. A. Den Tex, Hoogleeraar in de Regten te Amsterdam.

A. H. Van Der Boon Mesch, Buitengewoon Hoogleeraar in de toegepaste Scheikunde te Leiden.

S. J. Galama, Stads-Doctor in de Genees- en Verloskunde te Sneek.

Digitized by Google

Metalle.

1. Schwefelzink,

als Sinterbildung in einem alten Bergwerke,

geschichtlich, mineralogisch und chemisch untersucht,

vom

Dr. *J. Nöggerath* und Dr. *G. Bischof.*

Es scheint zunächst nicht unwichtig zu seyn, die geschichtlichen Verhältnisse desjenigen Bergwerks in einigen allgemeinen Zügen darzulegen, worin sich dieser Sinter vorfand, und die näheren Umstände des Fundes selbst anzugeben, indem sich daraus einige Muthmassungen über Zeit und Art seiner Entstehung ergeben. Nebenbei möchten die nachfolgenden Notizen auch für die Geschichte der bergmännischen Technik noch einigen Werth haben.

Der Schwefelzinksinter bildete sich in dem Bleibergwerke, welches jetzt den Namen *Alt-Glück* führt, früher unter dem Namen *Johann-Petersgrube* betrieben wurde, und vordem, aus den ältesten Zeiten her, so weit die Erinnerung reicht, die *Silberkaule* hiess. Es liegt bei dem Dorfe *Bennerscheid* unfern *Ueckerath* im *Siegkreise* und Regierungsbezirke *Cöln*, anderthalb Meilen vom *Rhein*, östlich vom *Siebengebirge*.

Der erste Betrieb dieses Bergbaues dürfte vielleicht in die Epoche fallen, wo die Römer das Gebiet des *Rheines* zu dem ihrigen rechneten *). Die Reste, welche an der

*) Dass die Römer in den Rheingegenden Bergbau getrieben haben, unterliegt wohl keinem Zweifel. *Engels* (über den Bergbau der Alten in den Ländern des Rheins, der Lahn und der Sieg. Siegen 1808) bringt mehreres dafür Spre-

Digitized by Google

Oberfläche von diesem Betrieb übrig geblieben sind, führen wenigstens eher zu dem Gedanken an eine durch Hülfe der römischen Legionen oder Sklaven, als auf die gewöhnliche bergmännische Weise vorgegangene Erschürfung und Verfolgung der in dem Grauwackengebirg aufsetzenden gangförmigen Lagerstätte. Es haben jene Haldenreste das unverkennbarste Ansehen eines ungemein grossartigen auf dem Gange geführten Tagebaues. Der verstorbene Bergmeister *Engels* in Siegen *) sprach schon diese Vermuthungen aus, und beschrieb den Pingenzug im Allgemeinen ganz richtig mit folgenden Worten: „Einen höchst imponirenden Anblick gewährt der gegen ein halbtausend Lachter lange ununterbrochene Zug dieses Werks, und stellt bei näherer Beleuchtung ein grosses uraltes Werk von bergmännischer Kraft und Energie dar **). Fast durchaus ist ihm das Ansehen eines durch die vorliegende Fläche in gerader Linie sich fortziehenden Walles eigen, der stellenweise zwei bis drei Lachter tief und acht bis zehn Lachter breit ist ***). Das Sonderbare dabei ist, dass dieser Zug auf der Hälfte der genannten Länge, besondere, endlich aber kaum mehr bemerkbare Vertiefungen, gleich einzelnen Schachtstürzen in seinem Innern zeigt, wobei aber immer noch die Blende ****) als Gangart vorkommt. Endlich

---

chende bei. In den Halden des Kupferbergwerkes *Virnenberg* bei *Rheinbreitbach* hat man auch römische Münzen gefunden. Mehrere Baue dieses Werkes sind im festesten Gestein ohne Hülfe des Schiesspulvers getrieben.

*) A. a. O. S. 12. Vgl. *Jordan* mineralogische, berg- und hüttenmännische Reisebemerkungen. Göttingen 1808. S. 226.

**) Alterthumsforscher haben daher in diesem grossen Haldenzug die Reste von bedeutenden alten Befestigungswerken zu erkennen geglaubt.

***) Genauer genommen ist es ein doppelter Wall, in dessen Mitte ein 8—10 Lachter breiter Graben auf dem Streichen des Ganzen fortläuft.

****) Das Ganggestein ist Quarz und bildet die Hauptmasse des Haldenzuges; Bleiglanz mit bedeutendem Silbergehalt und Weissbleierz, auch wohl Kupferkies kommen darin vor, am häufigsten aber Blende und Spatheisenstein.

Digitized by Google

verlieren sich diese Vertiefungen, sammt der Gangart, ganz und gar, und der Zug artet gegen Morgen hin in einen blosen, ins weite Feld sich ziehenden, schmälern Graben aus."

Schilter *) bringt eine Urkunde bei, wonach Kaiser *Heinrich* V. am 4. April 1122 dem Kloster Montis S. Michaelis Siebergensi (*Siegburg*) Ord. S. Benedicti Colon. Dioec. die Metalle und Schätze auf des Klosters Gründen verleihet. Die Urkunde erhielt Bestätigung vom Kaiser *Ruprecht* im Jahr 1401. Gewiss hat das Vorhandenseyn eines alten Bergwerks, oder das Auffinden einer wichtigen metallischen Lagerstätte, zu jener Verleihung Veranlassung gegeben. Die nur ein paar Stunden von *Siegburg* gelegene *Silberkaule*, früher das wichtigste und auch wohl das älteste Bergwerk der ganzen Gegend, darauf zu beziehen, dürfte eine nicht sehr gewagte Conjectur seyn, für welche auch noch später anzuführende Umstände günstig sprechen möchten **).

Im Jahr 1801 wurde das Werk unter dem angeführten Namen *Johann Petersgrube* in Belehnung genommen, und, in der Voraussetzung, dass keine andere Arbeit, wie der zuerst erwähnte grosse Tagebau darauf Statt gefunden habe, mit einem Stollen, der nur 15 Lachter unter Tage einbrachte, von Neuem aufgeschlossen. Mit dem Stollen traf man noch einige nicht sehr bedeutende Erzmittel, aber bei dem Niedergehen unter die Stollensohle schlug man fast überall in alte Arbeit; alles war abgebauet, und das tiefste dieser Gesenke erreichte 10 Lachter unter der Stollensohle. Hier gerieth man in eine alte Strecke, welche nur ungefähr anderthalb Fuss Weite hatte. Nach einem Auffahren von etlichen zwanzig Lachtern traf man einen Querschlag, und in diesem ein ganz kurzes und enges Abteufen, wodurch

*) Jus publ. lib. II. tit. 1. §. 9. p. 269. Vgl. *Engels* a. a. O. S. 9 u. 41.

**) Bei *Brückmann* (Magnalia dei in locis subterraneis. 1727) findet sich S. 80: „*Siegeburg* hat ein schönes Silber- und Bleibergwerk, so aber itzo nicht gebauet wird." Damit ist auch wohl die *Silberkaule* gemeint.

Digitized by Google

kaum ein einziger Kübel passiren konnte. Das Hangende desselben zeigte tiefe Einschnitte von den Grubenseilen oder Ketten, womit die Alten gefördert hatten. — Die Wasserwältigung war überall ungemein kostbar. Dieser Umstand, besonders aber die Entdeckung des verstürzten Mundlochs eines alten Stollens, welcher 30½ Lachter Seigerteufe einbrachte und den man früher ganz übersehen hatte, veranlasste die Gewerkschaft von dem scheinbar unausführbaren Projecte, durch Gesenke in dem alten Baue niederzukommen, gänzlich Abstand zu nehmen. Sie begann daher einen gegen jenen Stollen noch 22 Lachter mehr Teufe einbringenden Stollen anzulegen, ohne sich zuvor durch Aufwältigung jenes alten Stollens vom Verhalten der Tiefbaue überzeugt zu haben. Die Stollentour war indess lang, die Kräfte der Gewerkschaft erlahmten und der ganze Betrieb kam ins Stocken.

In den Jahren 1821—1824 wurden nur einige Versuche über Tage und mit Schurfschächten von geringer Tiefe wegen näherer Ermittelung der Fortsetzung des Ganges über den Pingenzug hinaus gemacht, deren Resultate für den gegenwärtigen Zweck keinen Werth haben.

Im Jahr 1826 wurde die Grube von Neuem in Muthung genommen und mit dem Namen *Alt-Glück* belegt. Die Gewerkschaft begann mit der Ausführung des Projectes, jenen alten, 30½ Lachter Seigerteufe einbringenden Stollen, welcher *Dollenbachs-Stollen* genannt wird, zu gewältigen. Man mag dieses jetzt auf eine Länge von circa 300 Lachter schon ausgeführt haben; der Stollen erstreckt sich zum grossen Theil auf dem Gange selbst. Bei dieser Gewältigung hat man nicht allein noch viel Zimmerung in dem Stollen gefunden, sondern auch ein Paar vier Fuss im Quadrat messende Gesenke mit Haspelvorrichtungen getroffen. Auch fand man eine hölzerne Schüppe in diesem Baue *). Das Zimmerholz ist aber für den Gegenstand unserer Abhand-

*) Sie wird in der bei dem Königl. Bergamte zu *Siegen* angelegten Sammlung von bergmännischen Alterthümern aufbewahrt. Wir haben diese Schüppe nicht gesehen; sie soll aber auch mit dem Schwefelzinksinter bekleidet seyn.

Digitized by Google

lung besonders interessant, weil auf diesem als incrustirender Ueberzug sich der Schwefelzinksinter gebildet hat.

Die alte Stollenzimmerung bestand aus Buchenholz; sie war nicht durch Einschnitte zusammengefügt, sondern durch Holzzapfen, wie man es bei sehr alter Grubenzimmerung oftmals findet. Der Haspel aber, von dessen Rundbaum uns eine abgesägte Hälfte zugeschickt worden ist, war ein sogenannter Kreuzhaspel, genau so construirt, wie *Engels* einen solchen aus der alten Grube *Landeskrone* im *Siegen'schen* abgebildet hat *). Die Haspelstützen waren in eine Grundsohle eingezapft und reichten bis unter die Firste der Hornstätte. Der Rundbaum bewegte sich nicht in Zapfen auf Pfadeisen, sondern lief in Hohlkehlen, oder in einer besondern an die Haspelstützen eingezapften Anlage, welche in die Haspelstützen eingehauen waren. Der Rundbaum war am Kopfe länglich vierseitig behauen, und hier war ein, in der Mitte mit einem dem Kopfe des Rundbaumes entsprechenden vierseitigen Loche versehenes, Holzkreuz, als Stellvertreter des Haspelhorns, eingesteckt. Die Arme des Kreuzes dienten, gleich den Speichen eines Rades, zum Umdrehen des Rundbaumes. Ueberall fanden sich nur hölzerne Nägel in Anwendung, und an dem ganzen Apparate war nicht das Mindeste von Eisen wahrzunehmen. Die ganze Haspelvorrichtung war ein Muster von Plumpheit und zeugte von der geringen Cultur der damaligen bergmännischen Technik.

Vergebens haben wir uns nach Haspel-Constructionen dieser Art in den Bildern der gedruckten Werke über Bergwesen aus dem sechszehnten Jahrhundert umgesehen; überall finden wir schon Haspelformen, welche den unserigen gleichen; überall scheint das Eisen schon dabei angewandt worden zu seyn. Wir können aber auch die Haspel-Construction aus der *Silberkaule* nicht für eine blos örtliche Abweichung halten, denn sie stimmt völlig genau mit jener eines im *Siegen'schen* in der *Landeskrone* gefun-

*) *Engels*, die Landeskrone am Ratzenscheid; ein Beitrag zur Siegenschen Bergwerksgeschichte. Siegen 1808.

Digitized by Google

denen Haspels überein. Ferner sind ähnliche Haspel zu *Ems* gefunden worden *). Urkundenmässig war die Grube *Landeskrone* zu Ende des dreizehnten Jahrhunderts in Betrieb, und wieder aufgenommen wurde sie zu Ende des fünfzehnten Jahrhunderts **). Nach den Mittheilungen von *Engels* über diesen Bergbau ist es wahrscheinlicher, dass jener, dort gefundene, dem Silberkauler gleichkommende Haspel von dem Betriebe der *Landeskrone* aus dem dreizehnten Jahrhundert herrührt, als aus jenem vom fünfzehnten Jahrhundert. Der Anfang der Bergwerke zu *Ems*, worin ähnliche Haspel gefunden wurden, fällt wahrscheinlich in das zwölfte Jahrhundert; denn im Jahr 1158 verlieh Kaiser *Friedrich* I. dem Erzbischofe *Hillin* das Recht Silberbergwerke zu Ems und anderswo im Trier'schen Kirchsprengel zu treiben ***). Im sechszehnten Jahrhunderte waren dergleichen Haspel in keinem Falle mehr üblich. Nehmen wir nun die Urkunden, welche wir früher etwas problematisch auf die Silberkaule zu beziehen wagten, mit in Rücksicht, so scheinen dieselben allerdings durch den auch in dieser Grube aufgefundenen Haspel an Bedeutung für unsere Auslegung zu gewinnen, und es dürfte daher der Silberkauler Stollenbetrieb zwischen das zwölfte und den Anfang des fünfzehnten Jahrhunderts fallen. Die Sinterbildung auf dem Grubenholz kann also in dieser Zeit ihren Anfang genommen haben; sie erfolgte aber wohl vorzüglich erst, als der Stollen zu Bruche ging und sich dadurch theilweis oder ganz mit Wasser erfüllte.

Man hatte die Incrustation für kohlensaures Blei gehalten. *Nöggerath* erhielt davon Kunde und liess sich Stücke Grubenholz mit dem Sinter einsenden. Vor uns liegt ein langes schmales Holzstück, welches auf der Stollensohle angezapft gesessen haben soll; es ist wahrscheinlich die Leiste von einem Gerinne. Mit Ausnahme der Seite dieses Holzstücks, welche unten auflag, ist es um und um mit dem

*) *Engels*, über den Bergbau der Alten. S. 4.

**) Vgl. *Engels*, die Landeskrone.

***) *Engels*, Bergbau der Alten S. 10 u. 48. nach *Hontheim* hist. Trev. dipl. et pragm. T. I. S. 588.

Digitized by Google

Sinter beinahe zwei Linien dick bekleidet. Ein anderes ist das bereits erwähnte Kopfstück des Rundbaumes vom Haspel. Der Ueberzug kömmt auf diesem viel schwächer und auch nur theilweise vor. Er hat nur die Stärke von einer halben Linie und namentlich ist derjenige Theil des Rundbaums, welcher in der Pfanne der Haspelstütze lag, fast gar nicht incrustirt. An mehreren Stellen zeigt das Rundbaumstück auch unter der Incrustation verkohlte Parthien; ihr ganzes Ansehen spricht aber dafür, dass sie durch zufälliges Anbrennen, etwa durch die Grubenlichter oder sonst, vor der Uebersinterung entstanden seyn mögen. Das Holz ist an beiden Stücken so mürbe, dass es sich zwischen den Fingern zu Pulver zerreiben lässt; insbesondere hat aber der Rundbaum eine, gegen gewöhnliches trockenes Buchenholz, unverhältnissmässig geringe specifische Schwere erhalten. Bei anderen Stücken von jenem Grubenzimmerholz, welche ebenfalls mit dem Sinter vollkommen ein bis zwei Linien dick überzogen sind, ist das Holz selbst noch ziemlich hart und dem Ansehen nach wenig verändert; merkwürdig ist dabei nur, dass an einem Stücke, welches seiner Form nach auf dem Querschnitt einen spitzen Keil darstellt, derjenige Theil, welcher dem Rücken des Keils entspricht, noch mit der natürlichen Baumrinde bekleidet ist, auf welcher sich gar kein Sinter angesetzt hat, während die beiden Seiten des Keils, durch die gespaltenen Holzflächen gebildet, ganz vollkommen und in gleichförmiger Dicke mit dem Sinter überzogen sind.

Die Incrustation löst sich schalenförmig ab; zuweilen findet sich zwischen diesen dünnen Schalen, oder auch unter der ganzen Kruste, unmittelbar auf dem Holz, ein höchst zarter Anflug von Schwefel, schwefelgelb oder schmutzig grün von Farbe. Die Oberfläche des Sinters ist stellenweise mit flachen knospigten Erhabenheiten versehen. Auf dem Bruche zeigt er keine Spur von krystallinischem Gefüge; derselbe verläuft sich vielmehr aus dem Flachmuscheligen ins Erdige. Der Sinter hat die Härte des Kalkspaths; wo der Bruch mehr ins Erdige übergeht, nimmt diese Härte ab. Sein spec. Gew., gleich unmittelbar nach

Digitized by Google

dem Eintauchen ins Wasser bestimmt, betrug 2,816; nachdem der Sinter aber 24 Stunden lang in Wasser gelegen, und davon eingesogen hatte, war es 3,007 bei $14\frac{1}{2}^{\circ}$ R. Auf dem Bruch erscheint er äusserst schwach glänzend, bis matt; durch den Strich erhält er etwas mehr Glanz. Er ist undurchsichtig und hängt etwas an der feuchten Lippe. Seine Farbe ist licht erbsengelb, oder licht aschgrau, oder sie bildet Uebergänge dieser beiden Nüancen in einander; an einem Stücke kommt auch eine schmutzig fleischrothe Abänderung vor. Einigemal läuft ein schwarzer Strich von kaum bemerkbarer Dicke auf dem Querbruche zwischen den schalenförmigen Absonderungen hindurch.

Dass der Sinter nicht immer ein reiner chemischer Niederschlag ist, beweist die damit überzogene Fläche eines der Holzstücke, auf welcher derselbe sogar breccienartig gebildet erscheint; viele, sogar bis 3 Linien grosse Bruchstückchen von Quarz und Grauwacke sind hier dem übrigens auch ganz unreinen grauen Sinter eingebacken. Diese Holzfläche hat wahrscheinlich auf der Sohle des Stollens gelegen. Mehr oder weniger Grubenschmand mag sich daher auch wohl, wenn gleich nicht anschaulich nachweisbar, unter den homogenen, reinern Sinter gemengt haben, und es ist sehr zu vermuthen, dass die Analyse, mit Sinter von verschiedenen Holzstücken angestellt, Abweichungen in den quantitativen Verhältnissen der daher rührenden zufälligen Beimischungen ergeben würde. Es schien indess von keinem Werthe zu seyn, die Untersuchung darauf auszudehnen. Der zur Analyse genommene Sinter war von lichtgrau und erbsengelb nüancirter Farbe; die Stückchen schienen ganz homogen zu seyn und enthielten wenigstens keine sichtbaren Einmengungen.

Chemische Analyse des Grubensinters.

A. *Qualitative Prüfung.*

Schon die erste Prüfung zeigte, dass der Sinter kein kohlensaures Bleioxyd enthalte. Als er mit Salzsäure übergossen wurde, entwickelte sich viel Schwefelwasserstoff-

Digitized by Google

gas. Da die salzsaure Auflösung einen Eisengehalt zeigte, so vermutheten wir die Gegenwart von Sphärosiderit. Deshalb sollte eine abgewogene Menge des Sinters zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs, die andere zur Bestimmung der Kohlensäure dienen. Das aus einer kleinen Tubulatretorte entwickelte Gas wurde in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyde geleitet. Das Gas wurde grösstentheils verschluckt und Schwefelkupfer fiel nieder. Das aus der andern Portion durch Salzsäure entwickelte Gas wurde in Barytwasser geleitet; allein es entstand auch nicht die mindeste Trübung. Hieraus ergab sich, dass das Eisen nicht an Kohlensäure gebunden seyn konnte, ebenso dass keine kohlensauren Erden vorhanden waren.

Der gelbliche Niederschlag aus der salzsauren Auflösung des Sinters durch Aetzammoniak löste sich in überschüssigem Fällungsmittel grösstentheils wieder auf, und als die ammoniakalische Auflösung zur Trockne abgeraucht worden war, blieb ein weisses Pulver zurück, welches sich nach allen Prüfungen als Zinkoxyd erwies.

Diese Prüfungen waren hinreichend, um den Gang der quantitativen Analyse bestimmen zu können.

B. *Quantitative Analyse.*

1) Einige Stücke Sinter wurden in einer Glasröhre bis fast zum Glühen erhitzt. Es entwickelte sich viel Wasser und ein schwerer Rauch, der einen sehr unangenehmen empyreumatischen Geruch hatte. Der Gewichtsverlust betrug 12,218 pr. C. Durch stärkeres Ausglühen im Platintiegel verloren die Stücke noch 1,98 pr. C. Der ganze Glühverlust steigt demnach auf 14,198 pr. C. Beim Oeffnen des Tiegels roch man aber schon stark schwefelige Säure; es war daher schon etwas Schwefel abgeröstet worden.

Durch das Glühen wurde der Sinter etwas rissig und dunkler von Farbe; die graue Nüance derselben trat stärker hervor, welches ohne Zweifel von Verkohlung beigemischter organischer Materie herrührte. Die Härte hatte etwas zugenommen: die geglüheten Stücke ritzten die frischen, aber nicht den Flussspath.

Digitized by Google

2) Einige auserlesene Stücke Sinter wurden zu Pulver zerrieben, und im Wasserbad ausgetrocknet. Sie wogen 26,93 Gran. Dieses Pulver wurde mit rauchender Salpetersäure übergossen, welche schon in der Kälte unter Salpetergasentwickelung stark einwirkte. Die Masse wurde zur Trockne abgeraucht, mit Wasser wieder aufgeweicht und auf das Filtrum gebracht.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Kali niedergeschlagen, und der Niederschlag so lange ausgewaschen, als sich noch alkalische Reaction zeigte. Den Niederschlag behandelte man mit Aetzammoniak, so lange sich etwas auflöste, und die ammoniakalische Auflösung wurde zur Trockne abgeraucht. Das rückständige Zinkoxyd wurde im Glühen gelb, und verlor auch nach dem Erkalten den gelblichen Stich nicht. Es war daher die Gegenwart von Kadmium zu vermuthen. Das Gewicht des Ganzen war 8,5 Gran.

Das Zinkoxyd wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, und bei Säureüberschuss Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet. Sogleich zeigte sich gelbliche Färbung und gelber Niederschlag, welcher 0,075 Gr. wog. Darin sind 0,0582 Gr. Kadmium enthalten, welche 0,0666 Gr. Kadmiumoxyd geben. Abgezogen von dem Ganzen bleibt für das Zinkoxyd 8,4334 Gran, worin 6,7684 Gr. Zink enthalten sind.

Das im Aetzammoniak Unauflösliche verhielt sich wie Eisenoxyd, dessen Menge 0,375 Gr. betrug. Darin sind enthalten 0,26 Gr. Eisen.

Die Flüssigkeiten, welche von dem Niederschlage durch kohlensaures Kali abfiltrirt worden waren, wurden durch Abrauchen concentrirt und mit Essigsäure neutralisirt; hierauf wurde durch essigsauren Baryt die Schwefelsäure gefällt. Der schwefelsaure Baryt betrug 24,875 Gran, worin 3,4311 Gr. Schwefel enthalten sind.

Der in Salpetersäure unauflösliche Theil des Sinters wurde mit kochender kohlensaurer Natronlauge behandelt. Sie färbte sich gelb, ohne Zweifel durch Aufnahme einer organischen Substanz. Die Natronlauge wurde mit Salz-

Digitized by Google

säure neutralisirt, zur Trockne abgeraucht, wieder mit Wasser aufgeweicht, und filtrirt. Es blieben aber auf dem Filtrum blos einige schmutzig gelbe Flocken einer zerstörten organischen Materie zurück.

Die mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron behandelte Masse wurde im Platintiegel mit kohlensaurem Kali aufgeschlossen, und hierauf in gewöhnlicher Weise behandelt. Sie lieferten folgende Bestandtheile:

Kieselerde . . .	7,779 Gran.
Thonerde . . .	2,538 „
Eisenoxyd . . .	0,814 „
Kohlensauren Kalk . .	0,196 „
Kohlensaure Magnesia Spuren	
	11,327 Gran.

Der Kalk ist hier als kohlensauer berechnet worden; wahrscheinlich ist er aber mit den übrigen Erden ohne Kohlensäure verbunden, da er nicht durch Säuren ausgezogen wurde. Ohnehin ist indess seine Menge so geringe, dass die dessfallsige Differenz nicht in Anschlag kommt.

Die Berechnung der gefundenen Quantitäten Zink, Kadmium und Schwefel giebt folgende Resultate:

7,7684 Gr. Zink fordern	3,3494 Gr. Schwefel		
0,0582 „ Kadmium „	0,0168 „	„	„
	3,3662		
Wirklich gefundener Schwefel	3,4311 Gr.		
folglich Ueberschuss .	0,0649 „		

Diese Menge Schwefel ist zu gering, um die gefundenen 0,26 Gr. Eisen selbst nur auf die niedrigste Schwefelungsstufe zu bringen. Es scheint daher das Eisen gar nicht im geschwefelten, sondern im oxydirten Zustande vorhanden gewesen zu seyn: sey es ursprünglich, oder dass sich nach und nach das Schwefeleisen (Schwefelkies?) oxydirt hat. Noch viel weniger konnte das in dem Rückstande gefundene Eisen im geschwefelten Zustande vorhanden gewesen seyn; ob aber als Oxyd, wie oben angesetzt worden, oder als Oxydul, wollen wir dahin gestellt seyn lassen. Die überschüssigen 0,0649 Gr. Schwefel können von wirklichem Schwefelanflug, wie ihn die meisten Fragmente zeigen,

Digitized by Google

herrühren; denn wenn auch zur Analyse Stücke ausgewählt wurden, welche auf der Oberfläche keinen sichtbaren Schwefelanflug zeigten, so kann davon doch im Innern enthalten gewesen seyn.

Die Zusammenstellung aller gefundenen Resultate giebt folgende Zusammensetzung:

		in 100 Theilen.
Schwefelzink	10,1178 Gr.	37,571
Schwefelkadmium . . .	0,0750 „	0,279
Ueberschüssiger Schwefel . .	0,0649 „	0,241
Eisenoxyd, welches von der Salpetersäure aufgelöst worden . .	0,3750 „	1,392
Kieselerde	7,7790 „	28,886
Thonerde	2,5380 „	9,424
Eisenoxyd in dem in Salpetersäure unauflöslichen Rückstand . .	0,8140 „	3,023
Kohlensaurer Kalk . . .	0,1960 „	0,728
Wasser und flüchtige Bestandtheile .	3,8235 „	14,198
Kohlensaure Magnesia und organische Materie durch Subtraction bestimmt	1,1468 „	4,258
	26,9300 „	100,000.

Bei näherer Betrachtung einer so mannigfaltigen Zusammensetzung aus Schwefelmetallen, Eisenoxyd und Erden könnte man vielleicht auf den Gedanken kommen, dass die ganze Sinterbildung hauptsächlich aus einem Conglomerate von verschiedenen Erz- und Gesteinarten bestehe, welche die Grubenwasser in fein zertheiltem Zustande zusammengeschwemmt hätten. Diese Idee könnte um so mehr Eingang finden, als wir oben selbst bemerkt haben, dass dieser Sinter an einer Stelle wirklich deutlich erkennbare Gesteinsbruchstücke einschliesst. Betrachtet man aber die reinere Sintermasse, so wie wir sie zur Analyse angewendet haben, und in welchem Zustande sie den grössten Theil der uns vorliegenden Holz-Incrustationen bildet: so wird man in ihrer Homogenität, verbunden mit den schalenförmigen Absätzen, und der äussern Oberfläche, gewiss darin nichts anderes erkennen können, als einen successiv erfolgten chemischen Niederschlag, der nur ganz zufällig grössere erkennbare Gesteinstückchen an einzelnen Stellen in sich aufgenommen hat. Wäre das Schwefelzink, welches

Digitized by Google

den Hauptbestandtheil des Sinters bildet, als Blende in mechanisch fein vertheiltem Zustand in demselben vorhanden: so würde sich dasselbe gewiss durch seinen Glanz auf dem Bruche des Sinters zu erkennen geben, wovon indess nirgend auch nur die mindeste Spur zu bemerken ist. Da geschwefelte und gesäuerte Blei- und Kupfererze wohl eben so häufig, wo nicht häufiger auf dem *Silberkaulen*-Gange vorkommen, als Blende: so würden wir diese, in der Voraussetzung, dass der Sinter ein mechanisches Gemenge wäre, wohl noch in grösserer Quantität antreffen müssen, als der Schwefelzink darin enthalten ist; von jenem hat aber die Analyse keine Spur ergeben. Endlich die innig beigemischte organische Materie spricht auch gegen die Annahme einer blos mechanischen Bildung. Ueberhaupt wird kein Mineralog, der diesen Sinter zu sehen Gelegenheit hat, im entferntesten auf den Gedanken einer solchen Entstehungsweise desselben gerathen. Alles was nur irgend die äusseren Kennzeichen ergeben können, spricht auf das entschiedenste dagegen.

Keinesweges wollen und können wir aber annehmen, dass Schwefelmetalle, Eisenoxyd und Erden mit einander ein Gemisch darstellen können; vielmehr ist es wohl nicht zu bezweifeln, dass sich entweder aus derselben Flüssigkeit oder aus verschiedenen gleichzeitig concurrirenden Flüssigkeiten verschiedene Sedimente auf dieselbe Stelle niedergeschlagen haben, so dass sich Schwefelmetalle mit Metalloxyden mengten. Was nun die Bildung des Schwefelzinks mit seinem Schwefelcadmium betrifft: so sind zwei Annahmen zulässig, welche indess beide voraussetzen, dass Blende in der Grube sich oxydirt und der gebildete Zinkvitriol von den Grubenwassern aufgenommen wird; eine Erscheinung, welche bekanntlich häufig genug, zumal im *alten Mann* am *Rammelsberge* bei *Goslar*, zu *Schemnitz* in *Ungarn*, zu *Fahlun* in *Schweden* und an anderen Orten vorkömmt. Entweder kam nun Schwefelwasserstoffgas, das sich in auflässigen Gruben so häufig entwickelt, mit der Zinkvitriollauge in Berührung, und schlug daraus wieder Schwefelzink nieder. Diese Entstehungsart setzt freilich

Digitized by Google

vollkommene Neutralität der Zinkvitriollauge voraus, und selbst in diesem Falle kann bekanntlich die Fällung des Schwefelzinks doch nur partiell erfolgen. Oder die Auflösung des schwefelsauren Zinkoxydes wird auf dieselbe Weise durch organische Substanzen zersetzt, wie Eisenvitriol dadurch zersetzt wird. In diesem Falle käme diese Erscheinung ganz in die Kategorie der Schwefelkiesbildung aus schwefelsauren Salzen, Eisenoxyd und organischen Substanzen, wie *Bischof* dieses in dieser Zeitschrift*) jüngst näher nachgewiesen hat. Dass unser Schwefelzink gerade auf Holz sich abgesetzt hat, und der Sinter selbst eine organische Materie enthielt, spricht sehr zu Gunsten der letztern Annahme.

Was die Bildung der übrigen Bestandtheile des Sinters betrifft, so hat es keine Schwierigkeit, sie als Absatz aus dem Grubenwasser zu betrachten, da wir sie fast immer im Wasser aufgelöst finden. Ihr Absatz auf Holz lässt indess auf eine besondere Einwirkung der organischen Materie auf die aufgelösten Stoffe schliessen. Ueber dieses Verhalten wird *Bischof* nächstens einen ausführlichern Aufsatz mittheilen.

Es wäre von Interesse, die Aufmerksamkeit auf ähnliche Sinterbildungen und die Umstände ihrer Ablagerung in denjenigen Bergwerken zu richten, wo sich, wie besonders im alten Manne, Eisen-, Zink- und Kupfervitriol in Menge erzeugt. Vielleicht bieten die oben genannten und noch andere Puncte dieser Art dieselben Erscheinungen in grösserm, mehr Aufschluss gebenden Masstabe dar.

*) B. IV. S. 377 u. folg.

Digitized by Google

2. *Beschreibung der russischen Methode das Platin hämmerbar zu machen,*

von

W. Marshall, Esq. *)

Ich finde mich zur Mittheilung des Processes, welcher bei der russischen Bergwerksakademie zu St. Petersburg zur Hämmerbarmachung des Platins angewandt wird, veranlasst, theils weil die Ausführung der von Dr. *Wollaston* empfohlenen Reductionsmethode dieses Metalles, durch welche dessen Anwendung zu wissenschaftlichen und ökonomischen Zwecken eine so grosse Ausdehnung gewonnen hat, in anderen Händen einigen Schwierigkeiten unterliegt, theils aber auch, weil die russische Methode in manchen Beziehungen davon abweicht. Diese Abweichungen rühren eines Theils daher, dass andere mechanische Mittel, als die von *Wollaston* vorgeschriebenen angewandt werden, wodurch der Process sehr abgekürzt wird; andern Theils dass man bei der Reduction und Reinigung des Erzes keine so äusserste Accuratesse befolgt. Viele, in einem grossen Massstab angestellte Versuche haben bewiesen, dass die Methode, von der ich eben eine Beschreibung geben will, das Metall in einem hinreichend reinen Zustande liefere, um zu praktischen Zwecken verwandt werden zu können.

Das Erz wird zuerst in Königswasser gelöst. Man übergiesst es damit in einer mit Vorlage versehenen Retorte, und erwärmt es nach und nach; die Dauer der Digestion ist unbestimmt, sie hängt von der grössern oder geringern Menge des in Arbeit genommenen Metalls und des zur Digestion verwandten Königswassers, von der Grösse und dem Cohäsionszustande der Platintheilchen, endlich von dem Grade der Temperatur und der Methode, wie man diese anbringt, ab. Dieser Theil des Processes wird in einem vom Laboratorium getrennten und von Glasthüren eingeschlossenen Zimmer ausgeführt, weil ungeachtet der

*) Aus den *Phil. Magaz. and Ann. of Phil.* N. S. Mai 1832. S. 321 u. ff. im Auszug übersetzt von *Ad. Duflos.*

Digitized by Google

Veranstaltung, dass mittelst eines in dem Halse der Retorte befestigten und unterhalb des Feuerraumes führenden, gebogenen Rohrs das entweichende Chlor- und Salpetergas fortgeführt werden, doch noch genug Dämpfe in das Zimmer gelangen, um die Luft darin sehr unangenehm zu machen. Sobald die Auflösung beendigt ist, wird sie mittelst eines Hebers von dem schwarzen Bodensatz abgelassen; sie enthält Platinchlorid, welches nach Verdampfung der Flüssigkeit in Form einer, einige Neigung zur Krystallisation zeigenden, Masse zurückbleibt.

Diese Masse wird von Neuem in Regenwasser aufgelöst und mit Salmiak gefällt. Der Niederschlag, welcher ein gelbes Pulver darstellt, aus Platinchlorid und Salmiak nebst einem kleinen Gehalt an Iridium besteht, wird gewaschen und getrocknet, und dann in einem gusseisernen Gefässe bis zum Rothglühen erhitzt. Hierdurch werden die Salzsäure und das Ammonium verflüchtigt, und das Platin bleibt mit einer geringen Menge Iridium verbunden metallisch zurück. Drei Pfund von diesem grauen Platin werden in einem eisernen Mörser zerrieben, denn man hat gefunden (im Widerspruche mit Dr. *Wollaston's* Erfahrung, welcher sich eines hölzernen Mörsers und Pistills bediente), dass die kleinen Stücke, welche durch das Reiben mit dem Pistille entstehen und also eine Art Politur erhalten, nichts desto weniger zusammenhangen und gut zusammenschweissen. Das fein zerriebene graue Platinpulver wird nun, Behufs des Zusammenhaltens, in Papier eingeschlagen, mit einem dicken, eisernen Ring umschlossen, dann auf einem Ambos gestellt und durch die Kraft zweier Männer mit einer starken Schraubenpresse langsam und behutsam zu einer compacten Masse zusammengepresst. Dieser Kuchen wird abermals im Kohlenfeuer der Rothglühhitze unterworfen, darauf zum zweiten Mal auf dem Ambos unter die Presse gebracht, und sehr schnell, stark und wiederholt zusammengedrückt, um ihn in eine möglichst compacte und dichte Masse zu verwandeln. Auf diese Weise hat man nun das Platin in einem hämmerbaren Zustand gebracht.

Digitized by Google

Während der Digestion ist das Osmium, oder wenigstens der grösste Theil desselben in die Vorlage übergegangen, Palladium und Rhodium sind nebst etwas Iridium in dem schwarzen Sedimente zurückgeblieben. Der Theil des Iridiums, welcher nach Fällung des Platins durch Salmiak in der Flüssigkeit zurückbleibt, kann durch Verdampfen als Iridiumsalmiak in Form von kleinen rothen Krystallen abgesondert werden; setzt man diese Krystalle der Rothglühhitze aus, so werden Ammoniak und Salzsäure verflüchtigt, und das reine Iridium bleibt als graues Pulver zurück. Das Osmium wird in den Künsten nicht angewandt, das Rhodium und Iridium geben mit Stahl gute Legirungen, und das Palladium kann in vielen Fällen die Stelle des Platins vertreten. Das Iridium, welches bei dem Platin verbleibt ist nicht nachtheilig, vielmehr wird versichert, dass ein kleiner Gehalt davon nützlich ist, und diess ist wahrscheinlich der Grund, dass die alten, von *Jeanetty* in Paris verfertigten, Platingefässe so dauerhaft sind.

Der runde Platinkuchen oder Zain wird nach den kaiserlichen, einige Werste von St. Petersburg entlegenen, Eisenwerken geschickt, wo man ihn zwischen den Walzen, welche zur Fabrication des Stabeisens dienen, hindurchgehenlässt und in dünne Stangen ausrollt. Hierauf wird dasjenige, was zum Ausprägen bestimmt ist, nach der Münze gebracht und in Ducaten von 10 Rubel Werth verwandelt. Der Cours dieser Ducaten geschieht nur vertragsmässig, indem es einem jeden freisteht die Annahme derselben zu verweigern; sie coursiren besonders in den südlichen Gouvernements des Reichs, in der Nähe von St. Petersburg werden sie selten angetroffen.

Digitized by Google

3. *Ueber Fällung des Platinchlorids durch Kalkwasser unter dem Einflusse des Lichtes,*

von

J. F. W. Herschel *).

Wenn eine durch Kalk neutralisirte Auflösung von Platin in Königswasser, nachdem sie klar filtrirt worden ist, mit Kalkwasser vermischt, im Dunkeln hingestellt wird: so findet darin keine Fällung von Bedeutung Statt, überhaupt eine Zeitlang gar keine; nur nach sehr langem Stehen lagert sich ein unbedeutender flockiger Bodensatz ab, worauf denn die Einwirkung vollständig aufhört. Setzt man aber die Mischung, entweder frisch bereitet oder nach Ablagerung jenes Bodensatzes, dem Sonnenschein aus: so wird sie augenblicklich milchig und es entsteht ein reichlicher weisser oder blassgelber (wenn Platin in Ueberschusse vorhanden ist) Niederschlag, welcher sich schnell absetzt und leicht gesammelt wird. Derselbe Niederschlag wird auch im trüben Tageslichte gebildet, aber langsamer.

Diese merkwürdige Einwirkung ist auf das violette Ende des Sonnenspectrums eingeschränkt. Ich habe Röhren, welche diese Mischung enthielten, in schwefelsäurehaltige Tinctur von rothen Rosenblättern getaucht, ganze Tage lang starkem Sonnenschein ausgesetzt, und die Flüssigkeit verblieb, nachdem sich einmal der bereits erwähnte geringe Niederschlag abgelagert hatte, gänzlich unempfindlich für das rothe Licht; sobald sie aber aus der rothen Tinctur herausgenommen und dem freien Sonnenschein ausgesetzt wurde, so fand die gewöhnliche Fällung in so reichlichen Massen Statt, als wenn die Röhren die ganze Zeit hindurch im Dunkeln aufbewahrt worden wären. Auch gelbe Flüssigkeiten reichten hin, die Fällung zu verhindern.

Der Niederschlag selbst ist nicht minder bemerkenswerth; es ist derselbe eine Verbindung von Platinoxyd mit

*) Aus dem *Philos. Magaz. and Journ. of Sc.* Nro. 1. Jul. 1832. S. 58. übersetzt von *Ad. Duflos.*

Digitized by Google

Kalk, worin das Oxyd die Rolle einer Säure zu spielen scheint, eine Eigenschaft, welche, wie ich glaube, an diesem Oxyde bereits bemerkt worden ist. Salzsäure löst den Niederschlag leicht und ohne irgend eine Zersetzung auf, sogar wenn sie in unzureichender Menge hinzugesetzt wird. Salpetersäure löst ihn ebenfalls, und zwar vollständig, wenn er frisch bereitet und noch feucht, aber mit Zurücklassung von etwas Oxyd, wenn er trocken ist. Die salpetersaure Auflösung wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt; der Niederschlag besitzt eine hochorange Farbe, und ist ein wahres platinsaures Silberoxydsalz, welches sich nicht allein durch seine Farbe vom Chlorsilber unterscheidet, sondern auch dadurch, dass es in Lösungen von unterschwefeligsauren Salzen unlöslich ist.

---

4. *Ueber den Purpur des Cassius,*

von

Gay-Lussac *).

Bei Behandlung einer Legirung aus 1 Grm. Silber 0,002 Grm. Gold und 0,05 Grm. Zinn mit Salpetersäure erhielt Herr *Mercadieu* **) 0,065 Grm. Cassiuspurpur und schloss hieraus, dass das Gold in dieser Zusammensetzung sich im metallischen Zustande befinde. Dieser Schluss ist indess nicht genau, denn 0,05 Zinn liefern 0,0656 Oxyd, welche, mit 0,002 Gold vereinigt, das Gewicht des erhaltenen Purpurs um 0,0006 übersteigen; dieser Verlust, welcher der drittehalbfachen Sauerstoffmenge, die das Gold aufgenommen haben würde, gleich kommt, ist aber augenscheinlich zu beträchtlich, als dass der Versuch von *Mercadieu* Vertrauen einflössen könnte. Seine Meinung ist also um nichts mehr bewiesen als viele andere.

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* S. 396 ff. übersetzt von *Ad. Duflos.*

**) *Ann. de Ch. et de Ph.* XXXIV. S. 147 (auch in diesem Jahrb. B. XX. S. 284 ff.)

Digitized by Google

Da ich bei dem Probiren des Silbers auf nassem Wege, in Pariser Controlbüreau, ziemlich häufig Gelegenheit gehabt hatte, zu bemerken, dass beim Auflösen der Legirung in Salpetersäure Cassiuspurpur zurückblieb, so habe ich, ebenso wie *Mercadieu*, aber in viel grösserm Massstabe, die Umstände nachgeahmt, welche diese Erzeugung von Purpur veranlasst hatten. Ich nahm 1,5 Grm. Silber 0,200 Grm. Gold und 0,3505 Grm. Zinn, und schüttete diese drei Metalle in einen Tiegel, worin sich, zur Verhütung der Oxydation des Zinns, Borax im Flusse befand. Die Legirung hinterliess, bei der Behandlung mit Salpetersäure, ein Pulver von schöner dunkler Purpurfarbe, dessen Gewicht nach dem Austrocknen bei 100° C. 0,701 Grm. betrug, aber durch starke Erhitzung in einer Glasröhre, wobei sich nur Wasser und Spuren von salpetersauren Dämpfen entwickelten, auf 0,648 Grm. reducirt wurde.

Angenommen nun, dass sich das Zinn im Zustande des Oxydes, das Gold aber im metallischen Zustande darin befinde, und dass der bei 100° getrocknete Purpur eine Menge Wasser enthalte, dessen Sauerstoff die Hälfte von dem des Zinns beträgt: so würde man von dem gewässerten Purpur 0,6994 Grm. und von dem wasserleeren 0,6458 Grm. erhalten. Nun sind aber diese Zahlen wenig verschieden von denen, welche der Versuch ergeben, und die gemuthmasste Zusammensetzung muss also angenommen werden.

Ich habe in derselben Weise, aber in sehr mannigfaltigen Verhältnissen, den Purpur vielmals bereitet, und stets sind mir diese Purpurarten gleichartig erschienen. Sie sind dichter (*plus agrégé*) als die nach dem Verfahren von *Cassius* bereiteten, und zwar um so mehr, je weniger sich Silber in der Legirung befand. Ich habe ihre Anwendbarkeit zur Glasfärberei prüfen lassen; die erhaltenen Resultate waren genügend.

Es steht nichts der Annahme entgegen, dass diese verschiedenen Purpurarten wirkliche Verbindungen seyen, oder dass wenigstens darin zwischen dem Gold und dem Zinnoxyd eine inniges Aneinanderhaften ohne Vertheilung (*adhérence intime sans diffusion*) stattfinde, wie in vielen anderen

Digitized by Google

Niederschlägen. Sie sind in Ammoniak unlöslich, diese Eigenthümlichkeit muss aber, wie ich glaube, ihrer Aggregation, welche in dem gewöhnlichem Purpur viel geringer ist, oder vielmehr einem isomerischen Zustande derselben zugeschrieben werden.

Nachschrift des Herausgebers.

Wiederholt hebt *Berzelius* in seinem 11ten Jahresberichte (S. 119) die Auflöslichkeit des nach der gewöhnlichen Methode bereiteten Goldpurpurs in Ammoniak als besonders charakteristisch hervor, und erkennt darin mit gutem Grunde den stärksten Gegenbeweis gegen die Annahme, das Gold sey im metallischem Zustand in dieser Verbindung vorhanden. Die Erscheinungen, welche der Goldpurpur bei seiner Bildung und Zerlegung in höheren Temperaturen darbietet, würden sich übrigens kaum anders gestalten, wenn derselbe eine Verbindung wäre von zinnsaurem Goldoxydul und zinnsaurem Zinnoxydul, in angemessenen Verhältnissen, vielleicht (der angegebenen Zusammensetzung entsprechend) $\dot{A}u\,2\,\dot{S}n + \dot{S}n\,3\,\dot{S}n + 6\,Aq$, indem im wasserfreien Purpur Gold, Zinn und Sauerstoff in dem Verhältnisse von 2 : 6 : 12 zu stehen scheinen, der Sauerstoff des Wassergehaltes im Hydratzustande desselben aber der Hälfte seines Sauerstoffgehalts im wasserfreien Zustand entspricht. In diesem Falle würde die Auflöslichkeit desselben in Ammoniak durchaus nichts Auffallendes haben, und zugleich erklärbar seyn, warum blose Zinnoxyd- oder Zinnchlorid-Lösung gar keine, und blose Zinnoxydul- oder Zinnchlorür-Lösung nur einen schmutzigen, offenbar metallisches Gold enthaltenden, ein Gemenge von beiden aber allein einen reinen Purpur aus Goldlösungen niederschlägt, wie schon bei Mittheilung von *Mercadieu's* Bemerkungen in diesem Jahrbuche (B. XX. S. 288) gebührend hervorgehoben wurde. Auch Herrn *Buisson*, welcher neuerdings wieder einige Versuche, die Zusammensetzung und beste Bereitungsart des Goldpurpurs betreffend, bekannt gemacht hat (*Journ. de Pharm.* XVI. 629 ff.), ist dieser Umstand nicht entgangen. Uebrigens ge-

Digitized by Google

hört Herr *Buisson* ebenfalls zu denjenigen, welche den Goldpurpur als ein bloses Gemenge von feinzertheiltem Gold-und Zinnoxyde betrachten. *Robiquet's* Einwurf (*Journ. de Pharm.* XVI. 693), dass die rothe Farbe durchaus nicht als Beweis des Vorhandenseyns von *metallischem* Gold im Purpur gelten könne, wie *Buisson* meine, indem Goldchlorid durch organische Stoffe, auch ohne Spuren einer Reduction des Goldes, eine rothe Farbe annehme, hat *Buisson* späterhin (a. a. O. 756) durch mehrere andere, für seine Ansicht, wie er glaubt, entscheidende Thatsachen, die indess, wie *Berzelius* in seinem 11ten Jahresberichte (a. a. O.) nachgewiesen, ihrem Zwecke nichts weniger als vollständig entsprechen, vergeblich zu entkräften versucht.

Während des Druckes dieser Nachschrift ist uns das neueste Heft von *Kastner's* Archiv für Chemie und Meteorologie (B. V. Heft 2 u. 3. März bis Juni 1832) zugekommen, in welcher sich ein kleiner Aufsatz des berühmten Akademikers, Herrn Hofrath *Fuchs* in München „*über das Verhalten des salzsauren Zinnoxyduls zu einigen Metalloxyden, nebst einigen Bemerkungen über den Goldpurpur*" enthält, aus welchem folgende, hier passend sich anreihende Stelle wörtlich hervorzuheben, zweckmässig erscheint.

„Ich habe bisher das Präcipitat," sagt *Fuchs* (a. a. O. S. 373) „welches man aus der Zinnauflösung mittelst Eisenoxyd auf die angeführte Weise erhält, ohne Weiteres Zinnoxyd genannt; allein dieses ist nicht das Zinnoxyd in engerer Bedeutung, welches 2 M. Gew. Sauerstoff enthält, und kann es nicht seyn. Denn das Zinnoxydul und Eisenoxyd wechseln bei diesem Processe, so zu sagen, ihre Rollen, indem jenes das wird, was dieses vorher war, nämlich ein Oxyd mit 1½ M. Gew. Sauerstoff, weil das Eisenoxyd, was sich der Salzsäure bemächtigt, in welchen das Zinnoxydul aufgelöst war, an dieses nicht mehr als ½ M. Gew. Sauerstoff abtreten kann, sich selbst in Eisenoxydul verwandelnd."

„Dieses Sesquioxyd des Zinns lässt sich im frisch gefällten Zustande leicht in Salzsäure auflösen, und die Auflösung gibt mit hydrothionsaurem Ammoniak einen braunen

Digitized by Google

Niederschlag, welcher aber bei weitem nicht so dunkel ist als der mit salzsaurem Zinnoxydul. Mit Goldauflösung gibt sie Goldpurpur, so schön, wie ich ihn sonst selten erhalten habe. Denselben Purpur bekommt man auch, wenn man dieses Zinnoxyd geradezu mit Goldauflösung übergiesst und umrührt. Lässt man aber das Ganze eine Zeit lang stehen, so zersetzt sich der Purpur grösstentheils wieder, besonders wenn die Goldauflösung nicht sehr verdünnt war; das Gold scheidet sich zum Theil metallisch ab, zum Theil löst es sich nebst Zinnoxyd in der vorhandenen Salzsäure auf."

„Dieses Verhalten des Sesquioxyds vom Zinn zur Goldauflösung möchte in Bezug auf die Bildung und chemische Constitution des Goldpurpurs zu folgenden Schlüssen berechtigen:"

„Beim Zusammentreffen des Goldoxyds mit dem Sesquioxyd des Zinns bildet sich, indem dieses jenem $\frac{1}{2}$ M. Gew. Sauerstoff entziehet, einerseits rothes Goldoxydul, andererseits Zinnoxyd oder Zinnsäure; und indem sich beide miteinander vereinigen, entstehet der *Goldpurpur*, welcher mithin nichts anderes als *neutrales zinnsaures Goldoxydul* ist *)."

„Dieses ist gleichsam der Typus für alle Sorten, welche man von diesem Präparate kennt. Er scheint eine grosse Neigung zu haben, sich mit noch mehr Zinnoxyd zu verbinden, wodurch oft *saures zinnsaures Goldoxydul* erzeugt wird, welchem auch überdiess noch Zinnoxyd beigemengt seyn kann. Bisweilen befindet sich darunter auch metallisches Gold, was stets dann der Fall ist, wenn das Zinn in der Zinnauflösung, welche zu seiner Bereitung angewandt wird, nicht hinreichend oxydirt ist. Salzsaures Zinnoxydul kann mit Goldauflösung nie einen reinen Purpur geben,

*) Es wird dabei nach *Berzelius* angenommen, dass das M. Gew. des Goldes = 12,43 sey, und das Goldoxyd $1\frac{1}{2}$ und das Oxydul 1 M. Gew. Sauerstoff enthalte. *F.*

Nach *Berzelius* verhält sich der Sauerstoff des Oxydes (Ȧu) zu dem des Oxyduls oder Suboxyds (Ȧu) wie 3 : 1; oder sollte der Herr Verfasser das problematische Goldoxydul (Ȧu) im Sinne haben, dessen Existenz aber nirgends bestimmt erwiesen ist? *d. H.*

Digitized by Google

sondern nur ein Gemenge von Purpur und metallischem Gold."

„Wenn man auf den frisch bereiteten Purpur Salzsäure einwirken lässt, so wird er zersetzt, und zwar höchst wahrscheinlich so, dass $\frac{1}{3}$ des vorhandenen Goldes metallisch ausgeschieden wird, und $\frac{2}{3}$ sich in Oxyd verwandeln und nebst der Zinnsäure in Salzsäure auflösen."

Es ist zwar nirgends erwiesen, dass dieses sogenannte Sesquioxyd eine bestimmte Oxydationsstufe sey, mehrere Gründe sprechen indess dafür, dass dieser Körper mindestens als eine chemische Verbindung der beiden bekannten Oxyde, etwa als neutrales zinnsaures Zinnoxydul ($\dot{S}n\ \ddot{S}n$) betrachtet werden müsse, und jedenfalls werden die oben ausgesprochenen Ansichten durch die eben angeführten interessanten Versuche bestätigt. Nur eines Schrittes schien es noch zu bedürfen, um die viel besprochene Zusammensetzung des Goldpurpurs endlich ganz ausser Zweifel zu setzen.

Dürfte der Goldpurpur nämlich wesentlich als zinnsaures Goldoxydul betrachtet werden, so müsste, sollte man meinen, Zinnoxydlösung mit Goldchlorür vermischt, ebenfalls Goldpurpur erzeugen. Nach *Oberkampf* (vgl. *Gmelin's* Handb. 3te Aufl. B. I. Abtheil. 2. S. 1382.) wird Goldchloridlösung durch fortgesetztes Hindurchströmen von Wasserstoffgas theilweise zu Goldchlorür reducirt, indem die Lösung eine rothe Farbe annimmt. Aber weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei Siedhitze des Wassers konnten wir eine solche Erscheinung wahrnehmen. Die Goldlösung war vollkommen gesättigt; auf dem Boden des Gefässes befand sich vielmehr überschüssiges Gold. Eine ganz klare Mischung von Goldchlorid und Zinnoxydlösung aber schien in der That eine schwache Reduction zu erleiden, unter Abscheidung eines sehr geringen schwarzbraunen ins Röthliche spielenden Niederschlags. Indess war das aus Zink entwickelte ungewaschene Wasserstoffgas vielleicht ein wenig schwefelhaltig. Auch nach *Berzelius's* Methode dargestelltes Goldchlorür wurde von Zinnchlorid eben so wenig geröthet, als eine wiederholt zur Trockne ver-

Digitized by Google

dampfte und mit Wasser behandelte Mischung von Gold- und Zinnchloridlösung, wobei sich nur metallisches Gold ausschied. Aus einer ähnlichen Mischung schieden Oxalsäure, Morphium u. s. w. metallisches Gold; aber selbst bei Abstumpfung der Säuren durch Alkalien bis zur beginnenden Fällung von Zinnoxyd wurde unter allen diesen Umständen nie eine purpurähnliche Färbung oder Fällung bemerkt. Viel wahrscheinlicher und mit der oben näher bezeichneten Zusammensetzung übereinstimmender, verbindet sich das Goldoxyd daher entweder unmittelbar mit dem Zinnsesquioxyde zu gold- und zinnsaurem Zinnoxydul, z. B. $\dot{S}n\ddot{A}u + 2\,\dot{S}n^3\dot{S}n$, oder noch wahrscheinlicher, indem das Goldoxyd zu Oxydul reducirt wird, zu zinnsaurem Gold- und Zinnoxydul, z. B. in der oben (S. 265) angegebenen Weise.

Indess bedürfen diese flüchtigen Versuche Wiederholung und Erweiterung bei grösserer Muse, als uns gegenwärtig (während des Druckes dieser Bemerkungen) zu Gebote steht, ehe über jene Ansicht, wodurch sie veranlasst wurden, abgeurtheilt werden kann. Hier schlüsslich nur noch einige Worte über das Verhalten des Zinnchlorürs zu mehreren Metalloxyden, dessen Prüfung Herrn Hofr. *Fuchs* auf das oben bezeichnete Zinnsesquioxyd geführt hat.

Zinnchlorürlösung wird vom *Eisenoxyde* zersetzt, vollständig und rasch indess nur in der Siedhitze und bei Anwendung frisch gefällten Eisenoxydhydrats. Der schlammartige gelblich weisse Niederschlag von Zinnsesquioxyd ist vollkommen frei von Eisenoxyd, wenn dieses nicht im Ueberschuss angewandt worden, aber nicht leicht ganz frei von Salzsäure zu erhalten. Die überstehende Flüssigkeit enthält Eisenchlorür. Schwieriger geht natürlich die Zersetzung mit scharf ausgetrocknetem Eisenoxyde vor sich; und der Eisenglanz, selbst im fein gepulverten Zustande wirkt fast gar nicht.

Das *braune Manganoxyd* (aus Manganchlorür mittelst Chlorkalkauflösung dargestellt) verhält sich, wie zu erwarten, eben so wie das Eisenoxyd; auch Manganhyperoxyd, selbst das natürliche (feingeschlämmter Pyrolusit) zersetzt beim Einkochen bis fast zur Trockne die Zinnchlo-

Digitized by Google

rürlösung, unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure, aber nicht von Chlorgas. Das gefällte Zinnoxyd war von derselben Beschaffenheit, wie das vom Eisenoxyde niedergeschlagene. Der Erfolg war, als ob man basisches Zinnchlorür (Zinnoxychlorür) auf Pyrolusit hätte einwirken lassen *).

Frisch gefälltes *Kupferoxyd* mit Zinnchlorürlösung gekocht, liefert einen schönen gelben Niederschlag, welcher aus Zinnoxyd und Kupferchlorür zu bestehen und auch basisches Zinn- und Kupferchlorür zu enthalten scheint; genauer wurde derselbe nicht untersucht.

Zur Meteorologie.

1. *Vermischte meteorologische Notizen,*

vom

Professor *G. Schübler.*

(Fortsetzung von S. 56—61.)

IV. *Feuerkugeln* **).

Den 14. März (1830) Nachts 9 Uhr wurde zu *Besigheim* und *Stuttgart* am südlichen Himmel bei heiterer Atmosphäre und stiller Luft die seltene Erscheinung einer Feuerkugel von der Grösse des Vollmonds beobachtet, welche sich von Süden gegen Westen bewegte, und dann schnell verschwand. Sie scheint in dem grössten Theile von Schwaben und der Schweiz gleichzeitig sichtbar gewesen zu seyn.

*) Dieses auffallende Verhältniss scheint in der That allein erklärbar durch die Annahme eines eigenthümlichen Zinnsesquioxyds (oder zinnsauren Zinnoxyds) und durch die Tendenz zur Bildung desselben. *d. H.*

**) *Correspondenzblatt* u. s. w. S. 182—183.

Digitized by Google

Nach den Beobachtungen in *Stuttgart* fuhr sie am südlichen Himmel in beinahe horizontaler Richtung vom Stern *Sirius* an, bis weit hinter dem Stern *Rigel* dicht unter dem Sternbild des *Orion* weg. Sie war gegen 2 Secunden lang sichtbar und bewegte sich ungleich langsamer, als der Blitz. Das merkwürdigste dabei war, dass sie einen grossen, weissen Lichtkreis um sich verbreitete, wie der Mond, wenn er einen Hof hat, und dass die Kugel überhaupt nicht feurig roth, sondern glänzend weiss, wie der Mond war. Bei ihrem Verschwinden wurde weder zu *Stuttgart* noch *Besigheim* ein Knall gehört. Das Barometer stand in *Stuttgart* den 14. Abends gegen 2 Linien über seiner mittlern Höhe; es war den Tag über 2 Linien gefallen, und fiel in den folgenden 24 Stunden schnell noch 4 Linien tiefer, bis 2 Linien unter seine mittlere Höhe. Die Temperatur war in *Stuttgart* + 2,6° R., und erhöhete sich den folgenden Tag Mittag bis + 13,5. Die Windrichtung war den 14. *N* und *NW*, den 15. aber *S*; am Abend dieses Tags trübte sich der Himmel und es folgte etwas Regen.

Dieselbe Feuerkugel wurde auch bei *Freiburg* im *Breisgau* beobachtet. Die Kugel zeigte daselbst einen rothen Funkenschweif und verschwand nach 24 Secunden mit einem starken Schimmer und vielen, rothen Funken. Die Kugel selbst hatte einen blendend weissen Glanz. — Auch in *Genf* wurde um dieselbe Zeit bei heiterm Himmel und gelinder Witterung dieses Meteor von zehnfacher Grösse der Venus, glänzendem Licht und schneller Bewegung von *O* nach *W* bemerkt. Es schien ohne Detonation im westlichen Theile des Cantons *Genf* niederzufallen.

V. *Erderschütterungen**).

Im September (1830) wurden den 9., 10., 12., 19., 23 und 24. in mehreren Gegenden der *Alp* und des *Schwarzwaldes* Erderschütterungen bemerkt. An den drei ersten Tagen, den 9. um 9 Uhr 20 Minuten Vormittags, den 10. um 7 Uhr 48 Minuten Morgens, den 12. um 10 Uhr 45 Minuten Vormittags, verbreiteten sie sich über einen Theil des Ober-

*) A. a. O. S. 184—187.

Digitized by Google

amts *Münsingen*. Die Stösse kamen von Süd gegen Nord, und dehnten sich nicht gegen Westen, wohl aber in östlicher Richtung aus. Die stärkste Erschütterung war die vom 12. September; sie dauerte drei Secunden. Weniger heftig waren die zwei anderen; ihre Dauer war zwei Secunden. In *Haynigen*, *Zwiefalten* und *Münsingen*, so wie in *Buttenhausen*, *Eglingen* u. s. w. und der ganzen *Zwiefalter Alp* waren diese Erschütterungen sehr fühlbar, so dass Geräthschaften zusammenklirrten, leicht bewegliche Gegenstände in Zimmern verrückt wurden, und der Anstrich der Gebäude hie und da abfiel. In *Münsingen* selbst soll das Barometer am 12. September, ¼ Stunde vor dem Stoss, auf 27 Zoll 2 Linien gestanden, sich sogleich nach dem Stoss um 6 Linien erniedrigt, und sich bis zum Abend dieses Tages wieder bis auf 27 Zoll gehoben haben. Der Himmel war trübe, die Luft ruhig. In *Tübingen*, 5 geographische Meilen nordwestlich von *Münsingen*, stand das Barometer den 12. Nachmittags 2 Uhr 2 Linien unter seiner mittlern Höhe und erniedrigte sich bis Abends 10 Uhr noch 2 Linien tiefer. Auch in *Stuttgart* zeigte es an diesem Tag ein entsprechendes Fallen. Die Windrichtung war den Tag über süd- und südöstlich. In *Scheer* im Oberamt *Wangen*, am südlichen Fusse der Alp, wurden dieselben Erdstösse bemerkt; Menschen, welche sich in Häusern befanden, hatten die Empfindung, als wenn das ganze Haus durch einen unmittelbaren Stoss, oder durch einen heftigen Donnerschlag erschüttert worden wäre.

Den 19. wurde in *Obermarchthal*, gleichfalls am südlichen Fusse der *Alp*, ein schwacher Erdstoss bmerkt.

Den 23. September früh 4½ Uhr wurden gleichzeitig Erdstösse in *Calw* am östlichen Fuss des *Schwarzwaldes*, auf der *Alp*, in den Oberämtern *Urach*, *Münsingen*, *Balingen*, in *Onstmettingen*, am südlichen Fuss der *Alp* bei *Obermarchthal*, und im westlichen Theile des Oberamts *Saulgau* bemerkt. Auch im Oberamt *Marbach* will man diese Erdstösse beobachtet haben. In *Calw* bemerkte man an diesem Tag in der Früh 4¼ Uhr 3 schnell auf einander folgende Stösse, welche von einem rollenden Getöse begleitet

Digitized by Google

waren und die Gebäude und Hausgeräthe in eine zitternde Bewegung versetzten. Die Richtung der Stösse schien von Westen nach Osten zu gehen; die Luft war ruhig. — Im Oberamt *Münsingen* war dieser Erdstoss viel stärker, als die vom 9., 10 und 12. September, vorzüglich in den Orten *Münsingen*, *Hayningen*, *Buttenhausen*, *Apfelstetten*, *Oberwilzingen* und *Huldstetten*. Der Stoss kam von Abend gegen Morgen und dauerte ungefähr 6 bis 8 Secunden; viele Häuser wurden bedeutend erschüttert, Zimmerthüren öffneten sich zum Theil durch den Stoss. Besonders empfanden die Bewohner der am Wasser gelegenen Häuser zu *Buttenhausen* die Erschütterung stärker; jedoch wurde dadurch kein Schaden veranlasst. — Im Oberamt *Saulgau* verbreitete sich die Erschütterung vorzüglich auf die westlichen Theile des Oberamts, namentlich wurde er in den Orten *Mengen*, *Scheer*, *Entach* und *Plochingen* stärker bemerkt. — Das Barometer hatte Tags zuvor den 22. September Früh in unseren Gegenden den tiefsten Stand dieses Monats erreicht. Es stand in *Stuttgart* und *Tübingen* 6 Linien unter seiner mittlern Höhe, und stieg vom 22. früh bis 23. in der Frühe schnell um $4\frac{1}{2}$ Linien, fiel dann den 23. wieder langsam den Tag über.

An den diesem Erdstosse vorausgehenden Tagen, namentlich den 22. September, fiel in den meisten Gegenden den ganzen Tag beinahe unausgesetzt Regen bei südlichen und westlichen Winden. Zur Zeit des Erdstosses hatte der Regen aufgehört, der Himmel war bewölkt, Abends folgte gleichfalls wieder Regen.

Den 24. September Abends $6\frac{1}{2}$ wurde die letzte Erderschütterung bemerkt, sie war namentlich sehr merklich in dem in einem hohen *Alpthal* liegenden *Onstmettingen* im Oberamt *Balingen*. Auch an diesem Tage war der Himmel trüb, es fiel hie und da Regen, das Barometer sank langsam und stand etwas unter seiner mittlern Höhe.

Diese Erderschütterungen vom 9. bis 24. September scheinen sich sehr local blos auf die oben bemerkten Gegenden *Würtembergs* beschränkt zu haben; von gleichzeitigen

Digitized by Google

Erderschütterungen in anderen Gegenden sind uns bis jetzt keine Nachrichten zugekommen.

VI. *Verspätung der Vegetation durch höhere Lage der Gegenden* *).

Es ist längst bekannt, dass sich die Vegetation in höher liegenden Gegenden später entwickelt, als in der Tiefe. Bei Vergleichungen über die verschiedene Lage, Güte und Fruchtbarkeit der Gegenden wird selbst von unserm Landmanne sehr auf dieses Verhältniss Rücksicht genommen; eine um 8, 10 bis 14 Tage frühere Entwickelung hat in landwirthschaftlicher Beziehung oft sehr bedeutenden Werth. Der Wichtigkeit dieses Verhältnisses ungeachtet fehlt es bis jetzt noch an genaueren Untersuchungen, durch welche es für unsere Gegenden ausgemittelt wäre, um wie viele Tage sich im Mittel die Vegetation bei einer um mehrere 100, um 1000 bis 2000 Schuhe höhern Lage verspätet. Nur aus Mittelzahlen mehrerer Beobachtungen lassen sich in dieser Beziehung genauere Resultate erwarten, indem auf dieses Verhältniss zugleich verschiedene andere, oft blos locale Umstände einfliessen.

Vergleichen wir zu diesem Zwecke die Zeit der Blütenentwickelung und Fruchtreife mehrerer Bäume, Straucharten und perennirender Gewächse der vorstehenden Beobachtungen, welche sich besser als einjährige Pflanzen zu diesem Zweck eignen: so erhalten wir folgende Verschiedenheiten, wenn wir die Entwickelung der Vegetation in *Niedernhall*, der am tiefsten liegenden dieser Gegenden, zum allgemeinen Vergleichungspuncte wählen.

Die erste Colonne der folgenden Zusammenstellung enthält, um wie viele Tage sich die Vegetation im Mittel genommen später, als in *Niedernhall* entwickelte; die zweite enthält die verschiedene hohe Lage dieser Gegenden über dem Meer in pariser Schuhen. Die Höhe von 8 dieser

*) A. a. O. S. 227—231.

Digitized by Google

Puncte ist durch correspondirende, gut übereinstimmende Barometerbeobachtungen wirklich gemessen, die 3 mit *cc* (circa) bezeichneten Puncte sind annähernd gegen bereits gemessene Puncte geschätzt. Die dritte Colonne enthält die geographische Breite dieser Gegenden; die vierte die Zahl der Beobachtungen, welche den über die einzelnen erhaltenen Resultate zu Grunde gelegt werden konnten. Wir ordneten die Gegenden nach der Höhe ihrer Lage über dem Meer, indem dieses Verhältniss nächst der Breite den bedeutendsten Einfluss auf die verschiedene Zeit der Entwickelung der Vegetation besitzt.

Die Pflanzen entwickelten sich später als in	Tage.	Höhe über dem Meer.	Nördliche Breite.	Zahl der Beobachtungen.
Niedernhall . . .	0	626 Sch.	49° 8′	13
Schönthal im Thal .	0,3 Tage	634 —	49°10′	12
Ober-Urbach . .	2,1 —	860 cc	48°48′	11
Ludwigsburg . . .	4,1 —	890 —	48°54′	5
Westheim im Thal .	2,5 —	954 —	49° 3′	9
Schönthal auf Anhöhen	4,0 —	1000 —	49°10′	11
Tübingen	1,7 —	1010 —	40°32′	11
Friedrichshafen . .	4,3 —	1201 —	47°39′	11
Giengen	7,5 —	1440 —	48°37′	9
Wildenstein . . .	10,1 —	1450 cc	49° 5′	10
Blaufelden . . .	11,1 —	1500 cc	49° 9′	6
Onstmettingen . .	15,9 —	2485 —	48°17′	12

Onstmettingen liegt 1859 pariser Schuhe höher, als *Niedernhall*; die Vegetation entwickelte sich nach diesen Beobachtungen daselbst im Mittel um 15,9 Tage später, als in *Niedernhall*. Da jedoch *Niedernhall* 51 Minuten nördlicher liegt; so ist noch eine Correction nöthig. Wir können annehmen, dass sich die Vegetation in unseren geographischen Breiten im Mittel um 4 Tage verzögert, wenn wir uns um 1 Grad der Breite weiter nach Norden begeben *). Da *Onstmettingen* um 51 Minuten südlicher liegt, so wer-

*) Die näheren Untersuchungen über dieses Verhältniss theilte ich vor Kurzem in der botanischen Zeitschrift Flora, Jahrg. 1830. S. 561 des ersten Bandes mit.

Digitized by Google

den wir auf gleiche Breite reducirt für obige 1859′ eine Verspätung der Vegetation von 19,3 Tagen erhalten, oder in runden Zahlen auf 1000 pariser Schuhe Erhöhung reducirt, eine mittlere Verspätung der Vegetation von 10,3 Tagen, ein Resultat, welches auch mit dem für unsere Gegenden aufgefundenen Verhältnisse der Wärmeabnahme in höheren Gegenden gut übereinkommt *).

Locale Verhältnisse, eine mehr oder weniger geschlossene, gegen Winde geschützte Lage in Thälern oder am südlichen Abhange von Bergketten im Gegensatze von Gegenden, welche völlig frei oder selbst an nördlichen Abhängen liegen, ändern diese Mittelverhältnisse mannigfaltig ab, worüber erst mehrjährige Beobachtungen aus verschiedenen Gegenden das Nähere ergeben können. Unter den obigen Beobachtungspuncten zeigt sich sehr der Einfluss der südlichern Lage von *Tübingen* und *Friedrichshafen* in Vergleichung mit mehreren nördlich liegenden Gegenden deutlich. Umgekehrt hat auf die spätere Vegetationsentwickelung von *Wildenstein* und *Blaufelden*, ausser der Höhe, die bedeutend nördlichere Lage schon sehr bemerkbaren Einfluss.

Beiliegende Zeichnung (Taf. I.) giebt ein näheres Bild der Reihenfolge der wichtigeren, periodisch wiederkehrenden Erscheinungen des Thier- und Pflanzenreichs in den verschiedenen Jahreszeiten, wie sie sich aus den oben näher erwähnten Beobachtungen für das Jahr 1830 ergaben. Die den einzelnen Monaten beigefügten mittleren, so wie die grössten und niedrigsten im ganzen Jahre beobachteten Temperaturen sind nach den in *Stuttgart* aufgezeichneten Beobachtungen eingetragen, indem *Stuttgart* nahehin in der Mitte *Würtembergs* liegt, und auch seine Höhe über dem Meere von 847 Schuhen mehr zu den mittleren gehört. Die

*) Siehe S. 562 des oben erwähnten Aufsatzes der Flora, und S. 8 der Untersuchungen über die Temperaturverhältnisse der Alp, eine Inaugural-Dissertation unter dem Präsidium von Prof. *Schübler* vorgelegt von *Kern*. (Tübingen 1831.)

Digitized by Google

Zeitpuncte der einzelnen Erscheinungen sind nach den Resultaten eingesetzt, welche oben aus den einzelnen Beobtungen abgeleitet wurden; ihnen sind zum allgemeinen Ueberblicke noch einige beigefügt, deren Detail oben nicht angeführt wurde. Die inneren, halbzirkelförmigen, nach oben gekrümmten punctirten Linien entsprechen der Länge des Verweilens einiger Wandervögel (der Schwalben und Storche) in unseren Gegenden, die nicht punctirten — der Länge der Zeit, welche einige unserer wichtigsten Culturpflanzen von ihrer Blüte bis zur Samenreife bedürfen, die nach unten gekrümmten punctirten Linien entsprechen der Länge der Zeit, während welcher sich Schneegänse und Schnepfen während des Winters der nördlichen Halbkugel theils bei uns, theils südlich von uns aufhalten.

Die Ordnung, in welcher diese Erscheinungen eintreten, kehrt zwar der Hauptsache nach jährlich in ähnlicher Reihenfolge wieder; verschiedene Gegenden, Himmelsstriche und Jahre werden jedoch in dieser Beziehung vielfache Verschiedenheiten zeigen, welches erst näher auf ähnliche Art in verschiedenen Gegenden angestellte Beobachtungen ergeben können.

Das Jahr 1830, in welchem diese Beobachtungen angestellt wurden, hatte zwar einen ungewöhnlich strengen Winter, gehörte jedoch in Ansehung der Temperaturverhältnisse seines Frühlings und seiner wärmern Jahreszeit, welche auf diese periodisch wiederkehrenden Erscheinungen den meisten Einfluss besitzen, mehr zu den Jahren mittlerer Temperaturen; diese Zeitpuncte der einzelnen Erscheinungen dürften daher in *Würtemberg* auch in anderen Jahren im Mittel genommen nicht viel von den hier aufgefundenen abweichen.

Digitized by Google

1. *Meteorologische Beobachtungen nach dem Aufrufe der Königl. Societät in Edinburgh an der Cracauer Sternwarte den 17. Juli 1832 von Stunde zu Stunde angestellt,*

vom

Professor Dr. *Max Weisse,*

Director der Sternwarte allda.

17. Juli.	Barometerstand auf 0° R. reducirt in Paris. Mass.	Wärme nach Réaumur.	Körner'sches Hygrometer.	Wind.	Beschaffenheit der Atmosphäre.
Mittlere Zahl.					
0	27″ 4‴,764	+ 9°,5	+ 2°,0	SW. mittelm.	Wolken
1	4,595	9,5	4,6	„ stark	Trüb
2	4,328	,6	3,5	„ „	„
3	4,209	9,7	3,2	„ „	„
4	4,076	9,6	5,8	„ „	„
5	4,032	10,0	5,3	„ „	„ — Regen
6	3,959	10,4	5,0	„ „	„ — „
7	3,880	10,9	5,8	„ mittelm.	„ — „
8	3,757	11,5	5,7	„ „	„
9	3,678	12,2	5,5	„ stark	„
10	3,392	12,6	7,2	„ „	„ — „
11	3,318	12,5	6,7	„ „	„ — „
12	3,225	12,4	6,5	„ mittelm.	„ — „
13	3,099	12,9	7,0	„ „	„ — „
14	2,916	12,6	7,3	„ stark	„
15	2,900	12,2	6,7	„ „	„ — „
16	2,633	12,0	7,0	„ „	„ — „
17	2,504	12,8	7,2	„ „	„ — „
18	2,723	12,7	7,5	„ „	„
19	2,973	12,6	7,0	W. stark	„
20	3,092	11,9	7,2	„ mittelm.	„ — „
21	3,411	11,1	6,3	„ stark	„
22	3,744	11,0	5,8	„ mittelm.	„
23	3,950	10,8	6,0	NW. mittelm.	„ — „
24	4,009	+ 10,6	+ 6,0	„ schwach	„
Durchschnitt	27″ 3‴,565	+ 11°,212	+ 5°,892	SW.	Trüb und Regen.

In der Spalte „Körner'sches Hygrometer" ist das bemerkt, was unmittelbar dieses Hygrometer gezeigt hat, nachdem das Goldplättchen angelaufen ist. — Das genannte Hygrometer hängt neben dem äusserem Thermometer.

Digitized by Google

Zur organischen Chemie.

1. *Ueber Essigsäureerzeugung* *).

Im Jahre 1826 hatte die Pariser *Société de pharmacie* die Erforschung nachfolgender Puncte zum Gegenstand einer Preisbewerbung gemacht:

1) Welche sind die wesentlichen, die Umbildung organischer Substanzen in Essigsäure während der Gährung begleitenden, Erscheinungen?

2) Geht der Bildung von Essigsäure stets die Erzeugung von Alkohol voraus, gleichwie dieser letztern in der weinigen Gährung die Zuckerbildung vorangeht?

3) Welche Stoffe können bei der sauren Gährung als

*) Aus dem Berichte der zur Preiscommission verordneten Mitglieder der *Société de Pharmacie de Paris* (im *Journ. de Pharmacie* Juli 1832. S. 364 ff.) im Auszug übersetzt von *Ad. Duflos.* — Es wird um so mehr gut seyn, die Mitglieder dieser Commission namentlich anzuführen, je widersprechender der gegenwärtig gangbaren und, wie es schien, kaum eines Zweifels mehr unterworfenen Ansicht auch die späterhin mitzutheilenden Resultate, der eigenen Versuche der Commission selbst, erscheinen müssen; es waren die Herren *Boutron*, *Desmarets*, *Lecanu*, der leider zu früh verewigte *Sérullas* und *Guibourt*, welcher Letztere zum Berichterstatter erwählt worden. Wir haben uns absichtlich jeder anderen Bemerkung, als einiger blos literarischer, enthalten, selbst wo offenbare Unrichtigkeiten zu bezeichnen gewesen wären. Einmal in dieser Weise zur Sprache gebracht, werden die auffallenden Widersprüche gewiss bald sich lösen, wenn mit diesem Gegenstande durch lange Erfahrung vertraute Männer sich der Sache so annehmen wollten, wie sie es verdient. *d. H.*

Digitized by Google

Ferment dienen, und welche sind die wesentlichen Charaktere dieser Arten von Ferment?

4) Welchen Einfluss übt die Luft bei der sauren Gährung aus? Ist sie unentbehrlich, und wie wirkt sie in diesem Falle? Spielt sie dabei dieselbe Rolle wie bei der wenigen Gährung, oder geht sie durch Absorption in die Säure ein, oder erzeugt sie fremde Producte?

5) Zum Schlusse die Aufstellung einer, mit den beobachteten Thatsachen in Uebereinstimmung stehenden, Theorie der sauren Gährung.

Bis zum April 1827 waren zwei Abhandlungen an die Gesellschaft gelangt, welche indess beide zu ungenügend waren, als dass einer derselben der Preis hätte zuerkannt werden können; die Preisfrage wurde also wiederholt, dieselbe aber, um den Preisbewerbern die Erreichung des Ziels zu erleichtern, auf die alleinige Säuerung geistiger Flüssigkeiten eingeschränkt, und dabei die Concurrenten aufgefordert, den Einfluss, welchen die in die Zusammensetzung jener Flüssigkeiten eingehenden Substanzen auf die saure Gährung ausüben, so wie auch den der atmosphärischen Luft zu erforschen. Die Gesellschaft erhielt abermals zwei Abhandlungen, deren Prüfung indess nur eine Erneuerung der Frage zur Folge hatte, worauf endlich nur eine einzige Arbeit eingesandt wurde, welche ebenfalls den Preis nicht erhielt. Nach diesen drei vergeblichen Versuchen glaubte nun die Gesellschaft den Gegenstand der Preisfrage noch mehr beschränken zu müssen; sie verlangte:

1) Eine präcise Angabe der Umstände, welche die Umwandelung des Alkohols in Essigsäure bedingen.

2) Eine Angabe der Erscheinungen, welche diese Umwandelung begleiten, und der daraus hervorgehenden Producte.

In Beantwortung der also abgeänderten Preisfrage hat nun die Gesellschaft vier Abhandlungen erhalten, von denen zwar keiner der eigentliche Preis zuerkannt wurde, drei aber (Nro. 2. 4. 5.), worüber die Commission nach-

Digitized by Google

folgende Berichte abstattet, mit Aufmunterungsmedaillen beehrt worden sind.

Bericht über die mit Nro. 2. bezeichnete Abhandlung.

Diese Abhandlung führt das Motto: *nil tam difficile est quin quaerendo investigari possit*, und wurde am 29. September 1831 erhalten. Bald darauf sandte der Verfasser eine zweite Abhandlung ein, welche von den Fermenten und den Gährungen handelte. Der Verfasser dieser beiden Abhandlungen ist zu einem Schlusse gelangt, welcher der allgemein angenommenen Ansicht von dem Wesen der sauren Gährung geradezu entgegengesetzt ist, nämlich, dass bei der sauren Gährung der Alkohol der Essigsäureerzeugung ganz fremd ist. Ein solches Resultat, sagt der Berichterstatter, würde, wenn es begründet wäre, von grosser Wichtigkeit für unsere Industrie seyn, wir haben es daher mit um so mehr Aufmerksamkeit geprüft, als bis jetzt noch durch keinen genauen Versuch festgesetzt worden ist, bis zu welchem Puncte der Alkohol bei der Essigbildung verschwindet; während man dagegen im 10. Bande der *Ann. de Ch.* S. 217 eine Notiz folgenden Inhalts findet:

„Seit langer Zeit gewinnt Herr *Lowitz* Alkohol aus Essig auf eine viel ökonomischere Weise, als aus Wein. Aus 100 Pfund Phlegma *), welche durch Destillation von durch Frost concentrirtem Essig gewonnen wurden, erhielt er 50 Pf. Weingeist, welchen er durch Schwefelsäure in Aether verwandelte."

Der Verfasser der vorliegenden Abhandlung scheint diese Thatsache nicht gekannt zu haben; nachstehend aber sind diejenigen bezeichnet, welche ihn zu jener Annahme veranlassten, die nothwendiger Weise zu demselben Resultate führen würde.

1) Auf das Zeugniss von *Heber* aus Berlin hatte man

*) *Phlegma* nennt *Lowitz* den Vorlauf bei der Destillation des Essigs; von dem Rectificate dieses Vorlaufes sagt er, dass es die Eigenschaften des versüssten Essiggeistes besessen habe, also eine Mischung von Essigäther und Weingeist gewesen sey (*Crell's* chemische Annalen 1790. I. 418). *D.*

Digitized by Google

angegeben, dass eine Mischung aus 72 Th. Wassers und 4 Theilen rectificirten Kornbranntweins, durch zweimonatliches Hinstellen in einer angemessenen Temperatur, vollständig in Essig verwandelt werde. Der Verfasser hat Alkohol von verschiedener Stärke unter Glocken über Quecksilber mit dem dreifachen Volum Sauerstoffgas in Berührung gebracht, sämmtliche Gemenge einen Monat lang einer Temperatur von 35° C. und ein Jahr lang den atmosphärischen Veränderungen ausgesetzt. In keinem Falle fand Absorption von Sauerstoff Statt und der Alkohol blieb unverändert.

2) Alkohol von 12°, welcher mit Kohlensäure gesättigt war, hatte, nachdem er einen Monat lang bei einer Temperatur von 35° mit dem fünffachen Volum Sauerstoffgas in Berührung gestanden hatte, eben so wenig eine Veränderung erlitten, als im vorhergehenden Falle.

Derselbe Erfolg fand mit Alkohol Statt, worin Weinsteinsäure, Aepfelsäure und Oxalsäure aufgelöst worden war.

3) Es ist bekannt, dass viele vegetabilische Substanzen, wie z. B. Gummi, Zucker, Stärke, wenn sie in Berührung mit stickstoffhaltigen Substanzen dem Einflusse der Luft und einer angemessenen Temperatur ausgesetzt werden, sich in Essig verwandeln; der Verfasser brachte also Alkohol von verschiedener Stärke mit thierischer Gallerte, Faserstoff, Eiweiss, Käsestoff, vegetabilischem Eiweissstoff, Gliadin, Kleber und Hefen in Contact; in keinem Fall aber wurde der Alkohol in Essigsäure verwandelt. Eben so negativ war der Erfolg, als die genannten Substanzen im Zustande der Fäulniss angewandt wurden.

4) Man nennt die Essigmutter als ein saures Ferment von grosser Wirksamkeit, allein diese Substanz, welche wohl ausgewaschen geschmack- und geruchlos ist, bringt in wässerigem Weingeiste keine Veränderung hervor. Ihr Einfluss auf die Säuerung des Weins wird eben nicht grösser seyn, wenn sie aber hierbei mit Erfolge zur Beschleunigung dieser Operation angewandt wird, so rührt diess gewiss allein von der beträchtlichen Menge Essig her, welche sie in ihren Poren einschliesst.

Digitized by Google

5) 40 Mass Zuckerlösung wurden mit Bierhefen allein, andere 40 Mass aber mit Bierhefen und noch 40 Mass Alkohol von 12° vermischt. Die beiden Mischungen wurden nach vollendeter weiniger Gährung in Berührung mit Sauerstoffgas einer Temperatur von 35° ausgesetzt. Als nach Verlauf einer gewissen Zeit die Flüssigkeiten untersucht wurden, so erforderten 10 Mass der erstern und 20 Mass der letztern dieselbe Menge kohlensauren Alkali's zur Sättigung.

6) Nachdem der Verfasser durch alle diese Versuche die Ueberzeugung erlangt hatte, dass der Alkohol in die saure Gährung nicht eingehe, so wollte er sich noch einen letzten Beweis hiervon dadurch verschaffen, dass er den Alkoholgehalt des Weins vor und nach seiner Verwandlung in Essig bestimmte. Er destillirte zu diesem Behuf 1 Liter Rothwein von *Avallon*, und erhielt ein spirituöses Destillat, dessen Gehalt an absolutem Alkohol = 0,093 Liter war. Andrerseits setzte er unter einer Glocke 1 Liter desselben Weins in Berührung mit einem gleichen Masse Sauerstoffgas einer Temperatur von 30° aus. Nach Verlauf eines Monats war $\frac{1}{4}$ des Gases absorbirt und die Flüssigkeit in guten Essig verwandelt. Dieser Letztere wurde mit kohlensaurem Kalke gesättigt und die Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Das Destillat enthielt 0,092 Liter Alkohol.

Dieser Versuch gab bei mehrmaliger Wiederholung stets dasselbe Resultat. Wenn man nun bisher geglaubt hat, dass der Alkohol bei der Essigbildung verschwinde; so kommt diess daher, dass man in offnen Gefässen operirt hatte, und wenn ferner die geistigen Weine die besten Essige liefern: so liegt die Ursache davon theils in ihrem geringerem Wassergehalte, theils darin, dass der zurückbleibende Alkohol dem Essige mehr Feuer verleiht und ihn dauerhafter macht.

Nachdem nun der Verfasser also aus allen seinen Versuchen den Schluss gezogen hatte, dass der Alkohol der Essigbildung gänzlich fremd sey: so suchte er auch zu er-

Digitized by Google

forschen, welchen Antheil die Luft an dieser Erscheinung habe.

Weisser Wein von *Avallon*, welcher in seinem natürlichen Zustande schon mit Kohlensäure gesättigt ist, wurde in Berührung mit einigen Weinblättern 6 Stunden hindurch der Luft ausgesetzt, und hierauf, nachdem sich der Gasüberschuss entwickelt hatte, $\frac{1}{4}$ Liter von diesem Weine zugleich mit $\frac{1}{4}$ Liter Sauerstoffgas unter eine Glocke gestellt, und einen Monat lang sich selbst überlassen. Es fand keine merkliche Veränderung des Gasvolumens statt, dasselbe zeigte sich aber bei der Prüfung aus ungefähr $\frac{5}{12}$ Kohlensäure und $\frac{7}{12}$ Sauerstoff zusammengesetzt.

Die Wiederholung dieses Versuches mit Weinen, welche nicht mit Kohlensäure gesättigt waren, liess stets eine Gasabsorption erkennen, deren Ursache die Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit ist.

Ungeachtet dieser letztern Thatsache, welche auch in dem Versuche 6. beobachtet worden war, folgert doch der Verfasser nicht minder, dass der Sauerstoff der Luft nicht in der Essigsäure eingehe, da er durch ein gleich grosses Volum Kohlensäure ersetzt werde. Dieses Resultat wurde bereits von *Saussure* in seinen *Recherches sur la végétation* ausgesprochen, und der Verfasser findet darin eine grosse Stütze für seine im Vorhergehenden ausgesprochene Behauptung, dass der Alkohol bei der Essigsäureerzeugung unthätig sey. In der That ist es wirklich auch unmöglich, die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure durch den Sauerstoff der Luft, mit der Annahme, dass sich ein gleiches Volum Kohlensäure erzeuge, zu vereinbaren; es bliebe dann eine übermässige Menge Wasserstoff zurück, deren Verwendung man nicht angeben könnte. Wie dem auch sey, so ist doch dem Verf. keineswegs entgangen, dass man dem aus seinen Versuchen gezogenen Schlusse, die Indifferenz des Alkohols während des Säuerungsprocesses geistiger Flüssigkeiten betreffend, die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure durch mehrere oxydirende anorganische Agentien entgegenstellen könne; er hat sich daher die Frage

Digitized by Google

aufgeworfen, ob es auch wohl Essigsäure sey, welche sich in diesem Falle bildet.

Er wiederholte zuerst die Versuche *Döbereiner's* über die Verbrennung des Alkohols mittelst Platinschwammes und Platinmohrs und fand, dass diese Substanzen, mit Alkohol befeuchtet in Sauerstoffgas gebracht, sogleich eine Absorption bewirkten und einen Geruch nach Essigsäure und Essigäther entwickelten. In einem andern Versuche wurde keine Säure erzeugt, demungeachtet wurde aber das Gas absorbirt, der Geruch des Alkohols verschwand und wurde durch einen andern erstickenden, dem von ranzigen Fetten ähnlichen ersetzt.

Der nach *Zeise's* Angabe durch Erhitzung einer Mischung aus 1 Theile Platinchlorid und 12 Theilen rectificirten Weingeistes bereitete Platinmohr wirkt sehr energisch; aber es entsteht gleichzeitig Kohlensäure. *Liebig's* Platinmohr ist ebenfalls sehr geeignet, die Verbindung des Sauerstoffs mit den Elementen des Alkohols zu begünstigen; es war aber dem Verfasser unmöglich zu bestimmen, welche Säure, ob Ameisensäure oder Essigsäure, in diesem Falle gebildet werde. Um Essigsäure zu erzeugen, bedarf der Alkohol *ein* Vol. Sauerstoff, *zwei* aber um Ameisensäure zu werden; daher sollte man wohl glauben, dass sich erstere Säure vorzugsweise bilden werde. In einem über Quecksilber angestellten Versuche schien es auch, als wenn nur die erstere Menge von Sauerstoff absorbirt werde, der Verfasser betrachtet indess diesen Versuch als unsicher.

Alkohol, welcher in Dampfform über erwärmtes Quecksilberoxyd geleitet wurde, wird nicht in Säure verwandelt; mit verdünnter Schwefelsäure und Manganhyperoxyd bis zum Sieden erhitzt, liefert er Ameisensäure *).

Wiewohl nun diese Versuche für die Essigsäureerzeugung zu sprechen scheinen: so schliesst doch der Verfasser aus dem zuletzt erhaltenen Resultate, dass wenn Sauerstoff im Entbindungsmomente mit den Elementen des Alkohols in Berührung tritt, nur Ameisensäure und keine

*) Vgl. *Döbereiner* im Jahrb. B. LXIII. S. 366 ff. *D.*

Digitized by Google

Essigsäure entsteht, und er glaubt, dass es sich eben so mit dem Platinschwamme verhalten müsse. Ob bei der Einwirkung von Salpetersäure und von Chlorsäure auf Alkohol Essigsäure oder Ameisensäure entstehe, hat er nicht entscheiden können; Herr *Sérullas* hat aber mit Hülfe des verschiedenen Verhaltens, welches die beiden Säuren gegen Quecksilberoxyd darbieten *), gezeigt, dass durch die Gegenwirkung der Chlorsäure auf den Alkohol nur Essigsäure gebildet werde.

Aus der *zweiten* Abhandlung desselben Verfassers, welche, wie bereits erwähnt wurde, von den Fermenten und den verschiedenen Arten der Gährung handelt, heben die Berichterstatter nur folgende Behauptungen hervor.

Bei dem *Dingler*'schen Essigbildungsprocesse, wobei man, unter dem Einfluss einer angemessenen Temperatur, eine Mischung aus gewässertem Weingeist und einem Aufgusse von gekeimter Gerste in Fässern, welche mit ausgekochten und mit Essig getränkten Buchenspänen angefüllt sind, circuliren lässt, und so den Alkohol in guten Essig zu verwandeln vermeint, verschwindet nicht mehr Alkohol, als gerade durch Verdampfen verloren geht.

Die geistige Gährung scheint wohl nur eine Fortsetzung der zuckerigen zu seyn, und dieselben Agentien, welche die Stärke in Zucker verwandeln, verwandeln auch den Zucker in Alkohol.

Es giebt keine besonderen Essigfermente, d. h. dieselben stickstoffhaltigen Substanzen, welche den Zucker in Alkohol umwandeln, dienen auch zur Umwandlung desselben in Essigsäure; die Essiggährung ist aber keine Folge der geistigen. Es sind diess vielmehr zwei von einander unabhängige, mit einander rivalisirende Wirkungen, welche zuweilen wohl gleichzeitig, aber immer die eine auf Kosten der andern vor sich gehen. Findet die Wirkung der stickstoffhaltigen Körper auf den Zucker auf eine *langsame, gemässigte*, unvollständige Weise und bei Ausschlusse

*) Vor *Sérullas* hatte bereits *Döbereiner* angegeben, wie beide Säuren leicht unterschieden werden könnten, a. a. O. S. 367. *D.*

Digitized by Google

der Luft Statt: so entsteht Alkohol und keine Essigsäure. Geht dagegen jene Wirkung *lebhaft*, *schnell* und beim Zutritte der Luft unter dem Einfluss einer erhöhtern Temperatur vor sich: so geht der Zucker in Essigsäure über. Wenn zuweilen der Fall eintritt, dass Flüssigkeiten noch in die saure Gährung übergehen, nachdem sie bereits die weinige erlitten haben, so rührt diess daher, dass die Hefen, indem sie sich unter dem Einflusse der Luft und einer erhöheten Temperatur vollkommener zersetzen, auf die Zuckerstoffe wirken, welche der Wirkung der ersten Gährung entgangen sind; der Alkohol hat aber keinen Theil daran.

Wie man sieht, bemerken die Berichterstatter, so waltet in allen Theilen der besagten Abhandlungen dieselbe gewagte, den Glauben aller Chemiker entgegengesetzte Ansicht vor; sie scheint aus allen Versuchen hervorzugehen und findet sich in jeder Schlussfolgerung wieder. Bei der Darstellung unserer eigenen Versuche werden wir hervorheben, in welchen Puncten unsere Resultate mit denen des Verfassers übereinstimmen, oder davon abweichen. Für jetzt begnügen wir uns bemerklich zu machen, dass eine langsame und wenig lebhafte Gährung weit entfernt ist der Erzeugung von Weingeist, eine schnelle hingegen der von Essig günstig zu seyn; vielmehr ist es ausgemacht, dass das Gegentheil am öftersten Statt findet, und dass sehr lebhafte und ungestüme Gährungen vorkommen, deren Erzeugniss rein geistig ist. Es ist vielmehr einzig und allein die Abwesenheit oder die Gegenwart von Luft, welche die saure oder geistige Beschaffenheit der Gährung bedingt; sehr oft sogar, ungeachtet des scheinbaren Contactes der Luft, bleibt doch die Gährung geistig, wenn sie lebhaft und augenblicklich ist, weil die sich erzeugende Kohlensäure die Luft entfernt hält; während sie im entgegengesetzten Falle bei dem geringsten Luftzutritte sauer wird, sey es nun, weil sich der Alkohol in derselben Weise, oder durch eine veränderte Art der Gegenwirkung in Essigsäure umwandelt.

Digitized by Google

Bericht über die mit Nro. 4. bezeichnete Abhandlung.

Der Verfasser der gegenwärtigen Abhandlung hat für gut befunden, die Preisfrage in der Form, wie sie zuerst gegeben worden ist, zum Gegenstande seiner Untersuchung zu machen, jedoch in umgekehrter Ordnung. Im Allgemeinen stimmt derselbe den Ansichten bei, welche *Berzelius* in der neuesten Ausgabe seines Lehrbuches (III. S. 1063) vorträgt, und hat sich bemüht, dieselben durch wiederholte Versuche zu unterstützen. Diese Versuche, nebst den vom Verfasser daraus gezogenen Folgerungen, waren im Wesentlichen folgende.

Alkohol von 0,930 wurde in eine mit Glasblasen gefüllte Glasröhre gethan, und fortdauernd 14 Tage hindurch, bei einer Temperatur von 30° C. geschüttelt; weder der Alkohol noch die Luft erlitten eine Veränderung.

Derselbe Alkohol wurde in einer mit Buchenspänen angefüllten Röhre in gleicher Weise behandelt; es entstand Essigsäure, die Luft verminderte sich und musste von Zeit zu Zeit durch Oeffnen des Hahns erneuert werden. Nach einigen Tagen zeigte die rückständige Luft bei der Prüfung nur Spuren von Kohlensäure und enthielt 0,18 bis 0,12 oder noch weniger Sauerstoffgas.

Zu dem Alkohol wurde eine sehr geringe Menge Essigsäure gethan, derselbe dann in der mit Glasblasen angefüllten Röhre ebenso wie im ersten Versuche behandelt; nach Verlauf von 14 Tagen war der Alkohol vollständig in Essigsäure verwandelt.

Nachdem nun der Verfasser auf diese Weise den Einfluss erkannt hatte, welchen die Luft bei der Säuerung des Alkohols spielt, so suchte er ferner zu erforschen, ob dieser Einfluss derselbe sey bei der Essigsäureerzeugung durch andere Substanzen. Die beobachteten Thatsachen waren folgende.

1) Reines Gummi, in Wasser aufgelöst und einer Temperatur von 25 bis 30° ausgesetzt, wird nicht sauer.

2) Enthält das Gummi etwas Schleim oder Zucker, oder hat man demselben Kleber oder Hefen beigemischt, so geht es sehr bald in Säuerung über. Diese Wirkung findet

Digitized by Google

aber nur bei dem Zutritte der Luft Statt, deren Sauerstoff verschwindet; es wird nur wenig Kohlensäure erzeugt, und die Menge der gebildeten Essigsäure ist um so grösser je mehr Sauerstoffgas absorbirt worden ist.

3) Die Milch verhält sich ganz anders. Sie wird nämlich sowohl bei Zutritt, als bei Ausschluss der Luft sauer; im ersten Fall ist aber die Säuerung von keiner Gasentwickelung begleitet, während sich im letztern Fall eine Menge Kohlensäure entwickelt, welche dem Volum nach $\frac{4}{10}$ der angewandten Milch gleich kommt *).

Als der Verfasser den Käsestoff und die Molken aus der im luftleeren Raume gesäuerten Milch weiter untersuchte, so fand er, dass beide, dem Zutritte der Luft ausgesetzt, ersterer nämlich, nachdem er vorher mit Wasser verdünnt worden war, den Sauerstoff absorbirten und, ohne eine merkliche Menge Kohlensäure zu entwickeln, sauer wurden. Im luftleeren Raume fand dagegen die Säuerung nur in sehr geringem Masse statt, so dass hieraus hervorzugehen scheint, dass die Säuerung der Milch im luftleeren Raume von einer zwischen dem Käsestoff und dem Milchzucker stattfindenden Gegenwirkung herrühre. Ob die beiden, aus der Milch unter diesen abweichenden Umständen hervorgegangenen Säuren von einander verschieden sind, die eine vielleicht Essigsäure, und die andere Milchsäure sey? ist eine Frage, welche der Verfasser und die Commission zwar aufgeworfen, aber nicht entschieden haben.

4) Nach *Fourcroy* und *Vauquelin* verwandelt Wasser, worin Gluten gegohren hat, den Zucker in Essigsäure,

*) Dieser Versuch, dessen Resultat einigermassen einer Erfahrung von *Scheele* widerspricht, ist von der Commission wiederholt und dessen Erfolg bestätigt worden. Die in luftleerem Raum, unter dem Einfluss einer Temperatur von 30 bis 45° C., gesäuerte Milch besass einen fast unerträglichen Buttergeruch, einen herben und unangenehmen Geschmack und röthete Lackmuspapier stark. Die an der Luft unter denselben Umständen gesäuerte Milch war nur säuerlich, der Käsestoff besass einen angenehmen Geschmack und lieferte mit Wasser verdünnt durch ruhiges Hinstellen einen vortrefflichen Rahm.

Digitized by Google

ohne Gährung, ohne Erzeugung von Alkohol und ohne Zutritt der Luft. Der Verfasser bestätigt diese Resultate und fügt noch hinzu, die Flüssigkeit nimmt einen übeln Geruch an; sie wird sehr sauer; Alkalien entwickeln daraus Ammoniak; der Destillation unterworfen, liefert sie ein saures Destillat, welches mit Kali essigsaures Kali liefert, dem eine organische Substanz beigemischt ist.

5) Muskelfleisch und Gallerte, welche in Zuckerwasser faulen, bringen dieselben Erscheinungen hervor, ebenso bekanntlich auch das aus dem Safte der Kartoffeln mittelst Essigsäure ausgezogne vegetabilische Eiweiss u. m. a.

Aus diesen sämmtlichen Versuchen zieht der Verfasser folgende Schlüsse:

1) Der Alkohol wird für sich allein nicht in Essigsäure verwandelt, es ist hierzu die Gegenwart einer organischen Substanz und die Gegenwart von Sauerstoff nothwendig. Die Wirkung der organischen Substanz scheint zuerst in der Erzeugung einer geringen Menge Essigsäure zu bestehen, unter deren Vermittelung die Säuerung des Alkohols beim Zutritte der Luft weiter fortschreitet *).

*) In welchem Widerspruche diese Folgerungen mit den Resultaten der Abhandlung Nro. 2. stehen, springt in die Augen. Hier werde nur noch Folgendes bemerkt. In dem Abschnitte der vorstehenden Abhandlung, welcher von der zur Hervorbringung der Essiggährung dienlichen Fermenten handelt, äussert der Verfasser, dass die leichte Umwandelbarkeit des Alkohols in Essig unter dem Einflusse von Schleim, Hefen, Kleister und Extractivstoff besonders aus den Versuchen von *Cadet-Gassicourt* hervorgehe. Dagegen machen aber die Berichterstatter aufmerksam, dass der erwähnte Chemiker die Verwandlung des Alkohols in Essig durch Hefen vergebens versucht habe, und nur bei Anwendung von Extractivstoff, Schleim, oder gekochter Stärke habe er die Gährung eintreten sehen, wofern nur der Alkohol in nicht zu grossem Ueberschusse gegenwärtig war, woraus man fast schliessen könnte, dass die Gährung lediglich zwischen dem Ferment und dem Extractivstoffe, dem Schleime oder der Stärke eintrete, der Alkohol sich aber derselben höchstens nur anschliesse, oder sie gar verhindere, wenn er sich in zu grosser Menge dabei befindet.

Digitized by Google

2) Die Verwandlung des Alkohols wird erzeugt durch Gegenwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf die Elemente des Alkohols; geistige Flüssigkeiten liefern daher im luftleeren Raume keine Essigsäure.

3) Bei der Verwandlung des Alkohols in Essigsäure durch den atmosphärischen Sauerstoff wird keine Kohlensäure erzeugt.

4) Zuckerige Flüssigkeiten erzeugen bei Ausschluss der Luft zuerst Alkohol bevor sie Essigsäure liefern *), dagegen scheinen sie beim Zutritte der Luft gleichzeitig Säure und Alkohol zu erzeugen. Befindet sich denselben vegetabilisches Eiweiss oder eine in Fäulniss begriffene thierische Substanz beigemischt: so erzeugen sie, auch ohne den Zutritt der Luft, Essigsäure anstatt Alkohol.

5) Gummi liefert in Berührung mit Kleber oder Bierhefen durch Absorption des atmosphärischen Sauerstoffs Essigsäure, aber keinen Alkohol.

6) Vegetabilische Infusionen, mit Gersten- oder Roggenmehl macerirtes Wasser u. s. w. liefern durch Absorption des atmosphärischen Sauerstoffs Essig- oder Milchsäure, ohne Alkohol zu erzeugen.

Diese letzte Folgerung scheint nicht ganz in Uebereinstimmung zu stehen mit einer Reihe anderweitiger Versuche, welche der Verfasser unternahm, um zu erforschen, welche Substanzen zuerst Alkohol liefern, ehe sie in die saure Gährung übergehen, und welche nicht?

Der Verfasser unterwarf zu diesem Behuf eine Reihe von Substanzen, bei Ausschlusse der Luft, dem Einfluss einer Temperatur von 20 bis 25°, und suchte nach geschehener Gährung den Alkohol auf. Viele der behandelten Substanzen lieferten keine Spur von Alkohol, die erzeugte Säure bot aber in fast allen diesen Fällen die Charaktere der Milchsäure dar.

Dergleichen Substanzen waren: Gummilösung in Berührung mit Hefen, Gluten oder Leinsamenschleim **);

*) Für diese Folgerung findet sich in dem Berichte kein Beleg. *D.*

**) Dieses Resultat steht im Widerspruche mit einem bereits erwähnten Versuche, zu Folge dessen Gummi in Berührung

Digitized by Google

Roggen-, Erbsen, Bohnen- und Gerstenmehl; Infusionen von Malven, Flieder, Eibisch und Süssholz; Säfte von Kartoffeln, Zwiebeln, Möhren, Kohl und Rüben. Andere Substanzen, als: Stärke mit Kleber gekocht, Vergeoise (?), Melasse, Honig, Zucker mit Kleber, Gallerte, Leinsamenschleim, Gummi, Hefen; Rosinen, Feigen, Säfte von Zwiebeln, Möhren, Rüben, Kohl nach vollendeter geistiger Gährung, lieferten Alkohol, welcher in wohl charakterisirte Essigsäure, aber nie in Milchsäure überging.

Diese Resultate, äussern die Berichterstatter, scheinen uns von Wichtigkeit zu seyn und darauf hinzudeuten, dass in allen Fällen, wo in einer säuernden Flüssigkeit kein Alkohol erzeugt wird, die entstandene Säure Milchsäure sey; keinesweges geht aber daraus die Folgerung des Verfassers hervor, dass die Bildung von Essigsäure ohne vorgängige Erzeugung von Alkohol stattfinden könne, denn auch gegen jene, vom Verfasser bestätigte Erfahrung *Fourcroy's* und *Vauquelin's* könnte man einwenden, dass dieser Versuch gerade einer von den Wegen gewesen sey, deren sich *Colin* zur Verwandlung des Zuckers in Alkohol bedient habe (*Ann. de Ch. et de Ph.* XXVIII. S. 141).

Bericht über die mit Nro. 5. bezeichnete Abhandlung.

Der Verfasser dieser Abhandlung, um den Vorgang während der Säuerung des Weins kennen zu lernen, füllte ein Fass von einem Hectoliter, von dem der eine Boden ausgeschlagen war, mit neuen Weinkämmen und goss es dann bis zu $\frac{7}{8}$ mit Traubenmost voll; jeden Morgen wurde davon ein halbes Liter abgezogen und auf die Kämme zurückgegossen. Nachdem die geistige Gährung beendigt war, verblieb die Masse sechs Tage lang ruhig, dann erhitzte sie sich von Neuem sehr schnell, worauf das Begiessen dreimal des Tages mit einer grössern Menge Flüssigkeit wiederholt wurde. Nach Verlaufe von acht Tagen zeigte die

---

mit den genannten Substanzen bei Ausschlusse der Luft nicht sauer werden soll.

Digitized by Google

abgezogene Flüssigkeit noch keine Spur von Säure, während sie auf der Oberfläche in Essig verwandelt war *).

Als die Essiggährung vollendet war, erkalteten die Weinkämme, bevor aber diess vollständig geschehen war, wurde der Essig abgezogen und durch Wein ersetzt; die Kämme erhitzten sich von Neuem und die Operation ging ihren weiteren Gang. Diese Operation, durch drei Monate wiederholt, lieferte 450 Liter des besten Weinessigs; und der Verfasser ist der Meinung, dass man die Fabrication das ganze Jahr hindurch mit demselben Erfolge hätte fortsetzen können, denn die letzte Operation ging noch schneller vor sich als die übrigen.

Diese eben beschriebenen Erscheinungen bieten eine auffallende Aehnlichkeit dar, einerseits mit der Erhitzung einer grossen Anzahl von Substanzen, welche in Masse aufgehäuft, den Sauerstoff der Luft in ihrem Innern verdichten, und andrerseits mit mehreren metallischen Lösungen, welche in Berührung mit der Luft sich schichtweise von oben herab höher oxydiren, so dass man darin wohl einen Beweis erkennen muss, dass die Säuerung des Weins durch eine Bindung des atmosphärischen Sauerstoffes bedingt werde; eine Folgerung, welche der Verfasser übrigens noch durch anderweitige, in offenen und verschlossenen Flaschen angestellte, vergleichende Versuche unterstützt hat.

Der Verfasser wünschte nun Gewissheit darüber zu erlangen, welche von den Bestandtheilen des Weins zu der Essigerzeugung beitrügen, beschränkte sich aber darauf, den Alkohol in dieser Beziehung einigen Versuchen zu un-

*) Der Verfasser hat diese Erscheinung seitdem nicht allein bei allen seinen Versuchen, sondern auch bei ganzen Fudern Wein, welche in Säuerung begriffen waren, beobachtet. Stets sah er die Säuerung an der Oberfläche beginnen, und nach und nach sich nach unten fortpflanzen, und zwar bis zu den Puncte, dass Wein, den man des starken, durch den Spund sich entwickelnden, Essiggeruchs wegen, für vollkommen gesäuert betrachtete, sich mehrere Male noch bis zum Ende gut zeigte, als man etwas davon unterwärts abzapfte.

Digitized by Google

terwerfen. Er brachte nämlich verdünnten Alkohol in Berührung mit Hefen, Kleber und Muskelfleisch unter Glocken, welche mit Sauerstoffgas, atmosphärischer Luft, Stickgas und Wasserstoffgas angefüllt waren, und setzte das Ganze 45 Tage lang einer Temperatur von 25° aus. Unter dem Wasserstoffgas und dem Stickgase fielen die Resultate in allen Fällen negativ aus; unter den beiden anderen Gasen trat innerhalb eines Monats ebenfalls keine Wirkung ein, erst als der Alkohol fast völlig verflüchtigt war, zeigte sich eine solche, aber auch nur in geringem Masse. Da diese Versuche der Ansicht von der Säuerung des Alkohols wenig günstig waren, so hat sie der Verfasser in der Art wiederholt, dass er die erwähnten befeuchteten Fermente an der Oberfläche des Alkohols, welcher 16° zeigte und das letzte Product aus der Destillation des Weines war, erhielt. Jetzt fand, sowohl in der atmosphärischen Luft als im Sauerstoffgas, eine ansgezeichnetere Gegenwirkung, eine fortdauernde Absorption und Bildung von Essigsäure Statt.

Von der Ansicht ausgehend, dass der Alkohol in allen Fällen der Hauptnahrungsstoff der Essigsäureerzeugung ist, nimmt der Verfasser an, dass der Säuerung gummiger und schleimiger Flüssigkeiten stets die zuckerige und weinige Gährung vorangeht, aber in so geringer Menge auf einmal, dass es uns nicht möglich ist, durch unsere Analysirmittel die Producte derselben zu erkennen. Indess erkennt er doch, dass zwischen dieser Art der Säuerung und der des Weins eine wesentliche Verschiedenheit obwaltet, nämlich, dass während diese Schicht für Schicht von oben nach unten fortschreitet, jene sich gleichzeitig durch die ganze Masse erstreckt.

(Fortsetzung folgt.)

Digitized by Google

2. *Einige Bemerkungen über das Paraffin,*

vom

Dr. *Reichenbach.*

(Auszug aus einem Schreiben an den Herausgeber.)

Blansko, den 1. Aug. 1832.

Sie werden mit Theilnahme in den *Poggendorff*'schen Annalen (XXIV. S. 181.) die Analyse des *Paraffins* durch Herrn *J. Gay-Lussac* gelesen, und in den Ergebnissen die Vorhersagung, die *Berzelius* in seinem letzten (11.) Jahresberichte (S. 307) gemacht, erfüllt gefunden haben, dass sie nämlich ein nicht unwichtiges Resultat liefern werde. Indem dieser Körper nach seiner Elementarzusammensetzung genau mit den Bestandtheilen des Doppeltkohlenwasserstoffs zusammentrifft: so liefert er ein neues Beispiel zu der noch immer kleinen Anzahl isomerischer Verbindungen. Da wir nun aber gerade für die Bestandtheile des Doppeltkohlenwasserstoffs durch die Angaben von *J. Hennel*, *Sérullas* und *Faraday* bereits eine ganze Sippe jener Art beisammen haben: so steigert die neue Zugesellung des Paraffins das Interesse für die Isomerie; denn wir hätten nun bereits an sechs verschiedene Körper, alle von der elementaren Zusammensetzung des Doppeltkohlenwasserstoffs, was, wenn es sich allenthalben bestätigen sollte, für jetzt überraschend erschiene. Wenn jedoch Herr *Gay-Lussac* glaubt, das Paraffin mit dem von *Hennel* zuerst entdeckten, später von *Sérullas* bearbeiteten *) krystallinischen Stoffe, der sich in der Kälte aus Weinöl absondern lässt, identificiren zu können: so vermag ich ihm in dieser Ansicht doch nicht wohl beizupflichten. Denn je mehr beide ihren Grundbestandtheilen nach völlig übereinstimmen, desto stärker trennt sie der bedeutende Unterschied ihrer physischen Charaktere. Das specifische Gewicht jenes Stoffes gibt *Sérul-*

*) Siehe dieses Jahrb. 1829. Bd. 55. S. 172 u. 173. Ferner *Berzelius* neunten Jahresbericht S. 255 und *Poggendorff*'s Annalen Bd. 91. S. 43.

Digitized by Google

las zu 0,98 an, das des Paraffins habe ich 0,87 gefunden. Der Schmelzpunct jenes Stoffes liegt, nach *Sérullas*, bei 110° C.; der des Paraffins bei 43° C. Ersterer ist leicht löslich in Alkohol und Aether, dieser nur wenig löslich; jener ist in krystallisirtem Zustande zerreiblich und knirscht zwischen den Zähnen, dieser ist weich und etwas knetbar, und daher auch lautlos zwischen den Zähnen wie Talk; jener hat einen aromatischen Geruch, dieser ist völlig geruchlos u. s. w. Man sieht, dass *Sérullas* und ich unmöglich gleiche Körper unter den Händen gehabt haben können, und diess um so weniger, als die qualitative und quantitative Coïncidenz der beiderseitigen Elemente mit dem Doppeltkohlenwasserstoff in so weit Gewähr für die Reinheit der Darstellung einlegen, dass man kein Anrecht mehr zu der Hoffnung nähren kann, etwa durch noch höhere Reinigung beide Körper einander näher und in ihren physischen Eigenschaften zusammen zu bringen. Denn jede weitere Bestandesänderung durch Reinigung würde ihre Isomerie aufheben, und damit, was im Felde der Physik an Uebereinstimmung gewonnen werden sollte, in dem der Chemie wieder verloren gehen. Aus diesen Gründen vermag ich die Vermuthung *Gay-Lussac's*, dass das Paraffin nichts Anderes sey, als *Sérullas's* krystallisirte Substanz aus dem Weinöl, unmöglich zu theilen. — Herr *Gay-Lussac* bemerkt ausserdem, dass das Paraffin sich in concentrirter heisser Schwefelsäure, so wie in wasserloser Schwefelsäure unter Schwärzung langsam zersetze. Mit absolut wasserloser Säure habe ich den Versuch zu machen nicht Gelegenheit gehabt und empfing daher diese Beobachtung mit Belehrung. Dasjenige Paraffin, womit er seine schöne Analyse gemacht, ist jedoch von mir zuvor wenigstens zehnmal mit rauchendem Vitriolöle behandelt worden, indem ich es jedesmal mit der doppelten Menge des letztern bis 100° C. erhitzte, damit sechs bis achtmal sehr heftig durcheinander schüttelte, und dazwischen jedesmal eine halbe Stunde auf dem Stubenofen in Hitze erhielt. Diese Arbeit dauerte eine ganze Woche lang, während deren das Paraffin immer aus einer Portion rauchenden Vitriolöls wieder in eine andere neue

Digitized by Google

kam, und damit erhitzt und oftmals tüchtig durchgeschüttelt wurde, ohne dass sich dabei seine Quantität sichtlich vermindert hätte. Im unreinen Zustand ist das Paraffin mit zwei Principien verbunden, von denen das Eine von der Schwefelsäure aufgelöst, das Andere zersetzt wird. Im Anfang entwickelt sich daher eine Menge schwefeliger Säure und das Paraffin schwärzt das Vitriolöl in der Hitze; das Umschütteln muss desswegen in geschlossenen Gefässen mit aller Vorsicht geschehen, und zuerst nach jeder schwachen Bewegung der Glasstöpsel gelüftet werden. Diese Erscheinungen nehmen aber mit den folgenden Vitriolölabtheilungen stufenweis ab, und wenn sie zu verschwinden beginnen, muss man die Hitze steigern. Beim zehnten bis zwölften Vitriolöl haben sie so sehr nachgelassen, dass dasselbe sich kaum mehr gelblich färbt, und ebenso der Geruch nach schwefeliger Säure fast unmerklich wird. Bei solchem Hergang ist es offenbar, dass die Zersetzungserscheinungen, die Schwärzung und Desoxydation der Säure, nicht auf Rechnung des Paraffins gesetzt werden können; denn sonst müssten sie gleichmässig so lange fortgehen, als noch solches vorhanden ist, was aber nicht der Fall ist, vielmehr umgekehrt das Paraffin aus diesen Torturen wasserklar, rein und ohne sichtbaren Mengeverlust hervorgeht. Wenn jedoch das erhitzte Vitriolöl bei neuer Behandlung mit Paraffin in Herrn *Gay-Lussac's* Versuchen abermals sich verdunkelte: so muss er entweder höhere Hitze dabei in Anwendung gebracht haben, als bei mir schon geschehen war, oder es möchte sich vielleicht etwas unmerklicher Staub von Fingern oder sonst eine Zufälligkeit zugesellt haben, die bei der geringen Quantität, die ich zu seiner Verfügung zu stellen vermochte, durch Bräunung des Vitriolöls sogleich sich merkbar machte. Da das Paraffin die zersetzlichen Principe, die ihm zugesellt sind, so innig verlarvt, dass ich zu ihrer Entfernung so oftmaliger Erneuerung erhitzten Vitriolöls bedurfte: so ist es immerhin möglich, dass ich mit meinen Reinigungsbemühungen noch nicht völlig am *absolutem* Ziel angelangt bin, und ein Minimum von jener in der besten Arbeit noch hinterhalten worden seyn kann;

Digitized by Google

es bleibt daher auf dieser Höhe chemischer Purität zweifelhaft, ob das Paraffin selbst, oder nur ein äusserster Anhängsel desselben in letzter Instanz, Zersetzung durch erhitztes Vitriolöl erlitten habe, und diese Frage kann wohl nur dann erst als entschieden betrachtet werden, wenn Jemand eine kleine Quantität Paraffin durch Vitriolöl gänzlich ohne Rückstand zersetzt haben, oder umgekehrt ein solches Bemühen fruchtlos abgelaufen seyn wird.

N o t i z e n.

Ueber die Dichtigkeit des Schwefel- und Phosphordampfes,

von

J. D u m a s *).

Herr *Dumas* hat über die Dichtigkeit des Dampfes einiger einfacher Körper eine Denkschrift verfasst, worüber die Herren *Gay-Lussac* und *Thénard* der Akademie folgenden Bericht abstatteten.

Nachdem *Gay-Lussac* das für die chemische Theorie im Allgemeinen und für die Analyse insbesondere so einflussreiche Gesetz entdeckt hatte, dass sich die gasförmigen Körper nur in sehr einfachen Verhältnissen unter einander verbinden, ersann er, in der Ueberzeugung, dass die Dämpfe demselben Gesetz unterworfen seyn müssten, einen sehr einfachen Apparat um die Dichtigkeit dieser letzteren zu messen, wenn sie aus Flüssigkeiten entstehen, deren Siedpunct nicht zu hoch ist. Diess reichte aber nicht aus; man musste auch die Dichtigkeit solcher Körper untersuchen können, welche erst bei 400 bis 500° sieden. Ein solches Ziel erreichte nun Herr *Dumas* im Jahr 1826**). Er bestimmte damals die Dichtigkeit des Schwefeldampfes, machte aber die erhaltenen Resultate nicht bekannt, wiewohl sie sich in mehreren Versuchen gleich blieben, weil sie sich zu sehr von denjenigen entfernten, welche

*) Aus dem *Journ. de Ch. med.* etc. (Aug. 1832.) S. 462 u. ff. übers. von *Ad. Duflos.*

**) Vgl. Jahrb. B. XIX. S. 343.

Digitized by Google

man aus der Dichtigkeit und der Analyse des Schwefelwasserstoffgases gefolgert hatte; er befürchtete, dass irgend eine Fehlerquelle seiner Aufmerksamkeit entgangen seyn möchte. Nachdem er aber seitdem Gelegenheit gehabt, seine Versuche zu wiederholen, und hierbei dieselben Zahlen wieder erhalten hatte: so glaubte er die Mittheilung derselben der Akademie nicht länger vorenthalten zu dürfen.

Wie bekannt, so herrscht zwischen dem Schwefel und dem Sauerstoff eine so grosse Analogie, dass die Geschichte des einen das hellste Licht auf die des andern wirft. Nun ist aber Wasserdampf aus einem Vol. Wasserstoff und einem halben Vol. Sauerstoff gebildet; man schloss daher, dass das Schwefelwasserstoffgas auf ein Vol. Wasserstoff ein halbes Vol. Schwefeldampf enthalten und die Dichtigkeit des letztern 2,24 betragen müsse, weil man die Dichtigkeit des Schwefelwasserstoffgases = 1,1912 gefunden hatte. Herr *Dumas* hat indess in drei Versuchen das spec. Gew. des Schwefeldampfes = 6,57, 6,51 und 6,17 gefunden, also fast dreimal grösser als man es bisher theoretisch berechnet hatte, was zu der Annahme führen würde, dass im Schwefelwasserstoffgase, so wie in der schwefeligen Säure, nur $\frac{1}{6}$ Vol. Schwefeldampf enthalten sey.

Woher rührt dieser Unterschied? Kommt er etwa daher, dass die Operation in der Ausführung zu viel Schwierigkeiten darbietet, und mit zu viel Anlässen zu Irrthümern verknüpft ist? Wir sind Zeuge gewesen, dass diess nicht der Fall sey; die Operation ist einfach und leicht auszuführen. Ist etwa Wasserstoff im Schwefel enthalten, und wäre derselbe vielleicht als ein Hydrür anzusehen? Diese Frage ist dem Verfasser keineswegs entgangen, indess könnte doch die im geschmolzenen Schwefel enthaltene Wasserstoffmenge nur äusserst gering und unbestimmbar seyn. Könnte es endlich nicht der Fall seyn, dass der Schwefeldampf während der Operation nicht diejenige Temperatur erreiche, bei welcher die Ausdehnung gleichförmig ist? Hierauf lässt sich antworten, dass der Schwefel bei 440° kocht, die Temperatur aber bis zu 540° gesteigert wurde, woraus sich ein Ueberschuss von 100° über den Siedpunct ergiebt.

Da nun alle diese Einwürfe wegfallen, so ist der Verfasser geneigt zu glauben, dass für den Schwefel, nach dessen Schmelzen, ein Augenblick eintrete, wo die Molecüle desselben sich zur Bildung von zusammengesetzten Atomen vereinigen, welche nicht in den gasförmigen Zustand übergehen. Er stützt diese Meinung darauf, dass der Schwefel, welcher bei 107° schmilzt und bei dieser Temperatur vollkommen flüssig ist, sich bei 200° verdickt und endlich gleichsam gelatinirt, in welchem Zustand er bis zu seinem Siedpuncte beharrt, wo er dann zwar wieder flüssig wird, bei dem Allen aber eine gewisse Art von Zähigkeit beibehält.

Man bemerkt wohl das Hypothetische dieser eben so neuen, als aussergewöhnlichen Betrachtungsweise; um angenommen zu

Digitized by Google

werden, muss sie sich auf directe Versuche gründen, daher wird auch Herr *Dumas* versuchen, die Dichtigkeit des Schwefeldampfes bei 107° zu bestimmen, und das Bedenkliche in seinen Resultaten zu beseitigen.

Ausser dem Schwefel hat Herr *Dumas* auch noch den Phosphor denselben Versuchen unterworfen und die Dichtigkeit des Phosphordampfes = 4,32 gefunden, also doppelt so gross als diejenige, welche man aus der Analyse des Phosphorwasserstoffgases im Minimum und aus der Analogie zwischen dem Phosphor und dem Stickstoffe gefolgert hatte. Diesemnach würde also der Phosphor nur zu $\frac{1}{4}$ Vol. in jenes Gas eingehen, und alle Analogie zwischen dem Stickstoff und dem Phosphor vernichtet seyn; denn beide Körper wären dann nicht allein durch den Mangel an Isomorphismus zwischen beiden, sondern auch durch das Mischungsgewicht und die verschiedenen stöchiometrischen Formeln ihrer Verbindungen unterschieden.

Nachschrift. Das Verfahren, welches Herr *Dumas* bei Bestimmung des Phosphordampfes befolgte, findet sich verzeichnet in den *Ann. de Ch. et de Ph.* XXXXIX. S. 210 und daraus in *Poggendorff's* Ann. XXV. S. 396. Es stimmt im Wesentlichen überein mit dem Jahrb. B. XIX. S. 348 beschriebenen; nur wurden alle Vorsichtsmassregeln, namentlich sorgfältige Entfernung der atmosphärischen Luft durch abwechselndes Entleeren des Ballons unter der Luftpumpe und Auswaschen mit Kohlensäuregas und Wasser, um Oxydation des Phosphors und Erzeugung von Phosphorsäure im Ballon zu verhüten. Die Resultate zweier (bei verschiedenen Temperaturen angestellter) Versuche waren = 4,355 und 4,420. Nach dem alten Atomgewichte des Phosphors (= 392,285), sagt *Dumas*, würde die Dichte des Phosphordampfes = 4,3253 seyn, welches Resultat kaum von der durch den ersten, und zu wenig von der durch den zweiten Versuch gefundenen Zahl abweicht, als dass noch ein Zweifel an seiner Richtigkeit übrig bleiben könnte. Das gegenwärtig angenommene, auf 196,142 reducirte Atomgewicht ist also zu klein, und muss daher gegen das ältere, wie es die von Herrn *Berzelius* herausgegebenen Tafeln enthalten, vertauscht werden. Nach dieser Correction erhalten die Hauptverbindungen des Phosphors folgende Zusammensetzung:

Phosphorige Säure	$\frac{1}{2}$ Vol.	Phosphor	$\frac{3}{2}$	Vol.	Sauerstoff
Phosphorsäure	$\frac{1}{2}$ „	„	$\frac{5}{2}$	„	„
Phosphorchlorür	$\frac{1}{4}$ „	„	$\frac{3}{2}$	„	Chlor
Phosphorchlorid	$\frac{1}{4}$ „	„	$\frac{5}{2}$	„	„
Phosphorwasserstoff	$\frac{1}{4}$ „	„	$\frac{3}{2}$	„	Wasserstoff

Diess ist das erste Beispiel, dass ein gasiger Körper nur zu $\frac{1}{4}$ Vol. in eine Verbindung eingeht.

Digitized by Google

Zur organischen Chemie.

1. *Ueber Essigsäureerzeugung.*

(Fortsetzung von S. 279—294.)

Bericht über die von der Commission selbst angestellten Versuche.

Die Säuerung organischer Substanzen umfasst eine grosse Anzahl von Erscheinungen und scheint keinesweges auf ein einziges Erklärungsprincip zurückgeführt werden zu können. Indem wir also gegenwärtig nur die Säuerung des Weingeists in Betracht ziehen, glauben wir hierin noch Schwierigkeiten genug zu erkennen, um nicht zur vollständigen Lösung der Frage gelangen zu können. Wir werden daher weder auf die interessanten und bis dahin noch unerforschten Thatsachen, welche die Säuerung der Milch darbietet, noch auch auf die unmittelbare Säuerung Gummi oder Stärkemehl haltiger Substanzen zurückkommen, weil, so weit sich aus den bekannten Thatsachen schliessen lässt, diese Substanzen eine von der Essigsäure verschiedene Säure erzeugen, insoferne sie nicht vorgängig die zuckerige und weinige Gährung erleiden. Wir werden uns daher auf die Frage, wie sie zuletzt abgefasst worden ist, beschränken und nach einander die verschiedenen Umstände untersuchen, welche die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure herbeiführen können, oder nicht.

1. *Unmittelbare Säuerung des Alkohols.*

Abgesehen von einigen widersprechenden Angaben, stimmen fast alle Chemiker darin überein, dass reiner oder mit Wasser verdünnter Alkohol sich beim Zutritte der Luft

Digitized by Google

nicht säuert. Diese Thatsache geht aus den mit No. 2 und 4 bezeichneten Abhandlungen hervor, und wir haben sie unter den nachfolgenden Umständen bestätigt gefunden.

In ein Glas, welches 12 Liter fasste, wurden 8 Pfund zerstossenes Glas und 4 Unzen Alkohol von 91° gethan, das Gefäss darauf verschlossen und 43 Tage lang einer Temperatur von 8 bis 15° ausgesetzt. Der Inhalt des Gefässes wurde oft umgeschüttelt, so dass der Alkohol, welcher ohnedem nur zum Benässen des Glases hinreichte, während der ganzen Zeit als eine dünne Schicht mit der Luft in Contacte sich befand. Diese letztere war nach Verlauf jener Zeit noch unverändert, und der Alkohol zeigte bei der Prüfung mit Lackmustinctur nicht die geringste Spur von Säure. Man kann also aus allen übereinstimmenden Thatsachen die Folgerung ziehen, dass weder reiner, noch mit Wasser verdünnter Alkohol durch den blosen Contact der atmosphärischen Luft gesäuert werde.

2. Vermag Essigsäure die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure zu bestimmen?

Es ist eine unzweifelhafte Thatsache, dass Gefässe, worin Essig enthalten gewesen ist, oder welche bereits zu dessen Darstellung gedient haben, zur Säuerung weiniger Flüssigkeiten geeigneter sind, als andere. Einige Chemiker, unter diesen *Berzelius*, haben hieraus den Schluss gezogen, dass die Essigsäure selbst als Ferment zur Bewerkstelligung der sauren Gährung dienen könne, auch hat der Verf. der Abhandlung No. 4 aus einem seiner Versuche den Schluss gezogen, dass eine sehr geringe Quantität Essigsäure hinreiche, um den Alkohol selbst vollständig in Essigsäure zu verwandeln.

Eine Thatsache ist indess vorhanden, welche diesem Schluss entgegen ist: es hat nämlich *Colin* gezeigt, dass ein Zusatz von Essigsäure zum Weine, dessen Säuerung nicht herbeiführt (*Ann. de Ch. et de Ph.* XXVIII. S. 131). Was uns anbetrifft, so haben wir durch nachfolgende zwei Versuche die Ueberzeugung erlangt, dass die Essigsäure unfähig ist, den Alkohol in Essig zu verwandeln.

1) In das bereits erwähnte Glas wurden nebst den

Digitized by Google

acht Pfunden zerstossenen Glases noch 110 Grm. Alkohol von 91° und 10 Grm. Essigsäure, welche 9,2 Grm. trockenen kohlensauren Kali's zur Sättigung bedurften, gethan, und das Ganze vom 31. Decemher an bis zum 15. Januar einer Temperatur von 7 bis 15° ausgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit wurde durch Einfüllen von 90 Grm. Wasser ein Antheil Luft aus dem Glase herausgenommen, untersucht und als gewöhnliche atmosphärische Luft, welcher Weingeistdampf beigemischt war, erkannt. Das Gefäss wurde wieder verschlossen und abermals einer Temperatur von 30° bis zum 27. Januar ausgesetzt. Die Luft verhielt sich abermals wie atmosphärische Luft, und Phosphor zeigte darin 21 pr. C. Sauerstoff an. Die Flüssigkeit wurde von dem Glaspulver abgegossen, letzteres sorgfältig ausgewaschen und zu dem Ganzen dann 9,2 Grm. kohlensaures Kali zugesetzt. Die Flüssigkeit reagirte etwas alkalisch, was ohne Zweifel von einem kleinen Verlust an Essigsäure herrührt. Der Destillation unterworfen, und das Destillat abermals rectificirt, lieferte die Mischung 150 Grm. Weingeist von 60°, welche 99 Grm. Alkohol von 91° entsprechen. Es ergiebt sich hieraus ein Verlust von 11 Grm. Alkohol, welchen wir kaum anders erklären können, als dass etwas davon in dem Rückstande der beiden Destillationen zurückgeblieben seyn musste, denn es ist gewiss, dass nichts davon in Essigsäure verwandelt worden war.

2) In die Mündung eines Glases, welches 10 Liter fasste, unten mit einem Hahne versehen war, und 20 Pfund Krystallglas in Stücken enthielt, wurde ein anderes trichterförmiges Glas mit eingeschmirgeltem Hahn und Stöpsel befestigt, darauf in den Trichter eine Mischung aus 656 Grm. schwachen Weingeists und 10 Grm. Essigsäure, welches Gemeng am Areometer 17° zeigte, gegossen, und der Hahn des Trichters so weit geöffnet, dass die Mischung Tropfen für Tropfen auf die Glasstücke herabsickerte; so oft der Trichter geleert war, wurde die Flüssigkeit durch den untern Hahn abgelassen und in den Trichter zurückgegossen. Dieses wurde acht Tage lang fortgesetzt und der Apparat dabei in einer Temperatur von 25 bis 40° C.

Digitized by Google

erhalten. Nach Verlauf der bemerkten Zeit zeigte die erkaltete Flüssigkeit bei der Prüfung genau noch 17° am Aerometer; 333 Grm. davon erforderten etwas weniger als 4,2 Grm. kohlensaures Kali zur Sättigung. Dieser scheinbare Verlust an Essigsäure rührt unstreitig daher, dass die Glasstücke vor dem Versuche mit Alkohol von 17° gewaschen worden waren, wovon ein Theil an dem Glas adhärirend zurückgeblieben und so die absolute Menge der nicht sauren Flüssigkeit vermehrt hatte.

Wir haben also hierdurch die Ueberzeugung erlangt, dass die Essigsäure die Eigenschaft nicht besitzt, die Säuerung des Alkohols einzuleiten. Wenn aber, wie man kaum zweifeln kann, die Essigmutter oder die Fässer, welche zur Fabrication von Essig gedient haben, die Gährung des Weins zu beschleunigen vermögen, so ist nicht zu zweifeln, dass diese Eigenschaft von irgend einem andern Umstand als von der Gegenwart von Essigsäure herrühre.

3. Besitzen Buchenspäne für sich allein die Fähigkeit, den Alkohol in Essigsäure zu verwandeln?

Die Bejahung dieser Frage scheint aus der Abhandlung No. 4 hervorzugehen, indess keiner unserer Versuche hat uns ein ähnliches Resultat geliefert.

1) Den 15. Februar brachten wir in ein Glas von 4 Pinten 2 Unzen frische Buchenspäne und 16 Unzen Weingeist von ungefähr 15°, setzten das Glas, mit einem einfachen Korkstöpsel verschlossen, einer Temperatur von 25 bis 45° aus und schüttelten es öfters um. Den andern Tag zeigte das erkaltete Gemenge genau noch 15°. Nach Verlaufe von noch 6 Tagen hatte bei fortdauernd gleichen Umständen die Dichtigkeit der Flüssigkeit ebenfalls noch keine Veränderung erlitten, und letztere bot auch nicht die geringste saure Reaction dar. Bis zum 11. März sich selbst überlassen, blieben die Resultate immer dieselben.

2) Den 2. März brachten wir in ein Glas von 4 Liter Inhalt 4 Unzen Buchenspäne, setzten das Gefäss einer Temperatur von 40° aus und liessen nun 16 Unzen Weingeist von 17° tropfenweis auf die Späne fallen. Der Alkohol wurde sehr oft durch den untern Hahn des Gefässes

Digitized by Google

abgelassen und abermals in den Trichter zurückgegossen. Den 11. März hatte weder die Dichtigkeit, noch die chemische Beschaffenheit der Flüssigkeit eine Veränderung erlitten.

3) Den 15. Februar füllten wir ein Gefäss von 6 Liter mit wohl ausgekochtem und wieder abgetropften Buchenspänen und gossen darüber 2 Liter Alkohol von 15°, in der Absicht dadurch das noch rückständige Wasser zu entfernen. Der Alkohol wurde abgegossen, durch eine Mischung aus 500 Grm. andern Weingeistes von 15° und 20 Grm. Essigsäure ersetzt, und das Ganze wie im Vorgehenden behandelt. Am andern Tage, nachdem sich sämmtliche Flüssigkeiten in Gleichgewicht gesetzt hatten, besass das Gemeng eine Dichtigkeit von 14,25° und selbst nach acht Tagen hatten sie keine weitere Veränderung erlitten. Den 11. März zeigte sich wieder dasselbe Resultat. Uebrigens erforderten 130 Grm. der Mischung 2,78 Grm. trockenes kohlensaures Kali zur Sättigung; sie hatte also eine Verminderung ihrer Acidität erlitten, indem sonst 4,6 Grm. von dem Kali zur Sättigung erforderlich gewesen seyn würden. Dieser scheinbare Verlust rührt aber unstreitig von der Verdünnung der Flüssigkeit durch das den Spänen noch anhangende Wasser her; einen Beweis davon giebt der reine Alkoholgeruch der Mischung, welchem keine Spur von dem des Essigäthers beigemischt war.

Aus diesen Versuchen glauben wir nun schliessen zu können, dass Buchenspäne weder für sich allein, noch wenn sie mit Essigsäure imprägnirt sind, die Verwandlung des Alkohols in Essigsäure herbeiführen können.

4. *Sind Bierhefen im Stande die Verwandlung des Alkohols in Essigsäure einzuleiten?*

Cadet hat die auf eigene Versuche gestützte Ansicht ausgesprochen, dass Bierhefen die Eigenschaft, den Alkohol zu säueren, nicht besitzen, wogegen der Verfasser der Abhandlung No. 4 das Gegentheil behauptet; was uns anlangt so haben wir folgende Resultate erhalten.

1) Den 15. Februar wurden in ein Glas von vier

Digitized by Google

Liter, 10 Unzen Alkohol von 15°, und eine Mischung aus 1 Unze Bierhefen und 2 Unzen Wasser, welche Mischung vorher 18 Stunden lang in der Digerirstube gestanden hatte, gethan. Das ganze Gemisch besass bei 15° eine Dichtigkeit von 13° am Aerometer und röthete nicht Lackmuspapier. Es wurde unter öfterem Umschütteln bis zum 21. Februar einer Temperatur von 40° ausgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit zeigte die Flüssigkeit keine Veränderung, weder ihrer Dichtigkeit noch ihrer Neutralität. Bis jetzt sich selbst überlassen, findet auch noch kein anderes Resultat Statt.

2) Den 18. Februar wurden in ein Glas von 4 Liter, welches mit ausgekochten und getrockneten Buchen spänen gefüllt war, 1 Liter Alkohol von 13½° und 2 Unzen Hefen gethan. Die Mischung zeigte am Aerometer nur noch 12½° und röthete Lackmustinctur nicht. Das Gefäss wurde bis zum 22. Februar in der Digerirstube gelassen; es trat keine Veränderung ein, weder in der Dichtigkeit, noch in der Neutralität. Den 11. März, also nach 18 Tagen, hatte die Flüssigkeit an Dichtigkeit verloren und zeigte am Aerometer nur noch 13°; sie war zum Theile klar geworden und hatte Hefen auf die Späne abgesetzt. Lackmus wurde davon zwar schwach geröthet, doch war der Geschmack keinesweges sauer. Diese geringe Säuerung scheint also nur aus der Gegenwirkung der Hefen auf irgend einen extrahirten Bestandtheil des Holzes herzurühren.

3) Der erstere Versuch wurde mit etwas angegangenem Eiweiss, statt der Hefen, wiederholt. Das Resultat fiel gleichfalls negativ aus.

Wir schliessen also, in Uebereinstimmung mit *Cadet* und dem Verfasser der Abhandlung No. 2., dass weder Bierhefen, noch thierisches Eiweiss fähig sind, den Alkohol in Essig zu verwandeln.

5. *Verwandelt sich der zu einer säuerungsfähigen Flüssigkeit hinzugesetzte oder bereits darin enthaltene Alkohol in Essigsäure?*

Alle im Vorhergehenden angeführte Thatsachen, verbunden mit den in der Abhandlung No. 2 enthaltenen, scheinen

Digitized by Google

zu dem Schlusse zu führen, dass Alkohol durch kein *isolirt angewandtes* organisches Agens in Essigsäure verwandelt werden könne. Wir können noch hinzufügen, dass ohne Zweifel der Erfolg derselbe seyn wird, wenn man diese Agentien zu je zweien anwendet, Falls sie nur nicht selbst fähig sind, in Verbindung mit einander die geistige oder saure Gährung zu erleiden. Mit einem Worte, man wird allen Wahrscheinlichkeiten zu Folge nur dann Essigsäure erhalten, wenn man den Alkohol mit Substanzen in Berührung bringt, welche auch ohne denselben solche geliefert haben würden. Nun ist es aber sehr natürlich, dass sich uns in diesem Falle die Frage aufwirft, ob der Alkohol überflüssig sey, oder ob derselbe durch den Einfluss der innerhalb seiner Sphäre vorsichgehenden chemischen Reaction disponirt werde, sich ebenfalls in Essigsäure umzuwandeln. Diess ist das Problem, welches wir zu lösen haben.

Wir glauben wohl, dass man uns entgegnen wird, dass diese Frage bereits gelöst sey und dass kein Chemiker an der Umwandlung des Alkohols in Essigsäure unter solchen Umständen zweifele. Indess nicht dadurch, dass man angenommenen Ansichten ohne Prüfung beipflichtet, werden die Wissenschaften erweitert; der Verfasser der Abhandlung No. 2, indem er die Säuerung des Alkohols in allen Fällen leugnet und uns zur sorgfältigern Untersuchung dieses Umstandes verpflichtet, wird vielleicht mehr zur Aufklärung der Frage beigetragen haben, als ein Anderer, welcher den Angaben seiner Vorgänger völlig beigepflichtet hätte.

Man darf indess nicht glauben, dass alle Chemiker in Betreff des Nutzens, den der Alkohol bei der Essigfabrication hat, übereinstimmen; unabhängig von der bereits erwähnten Erfahrung von *Lowitz*, sind noch Versuche von *Cadet* vorhanden, welche der Umwandlung des Alkohols in Essigsäure nichts weniger als günstig sind. So lieferte eine Mischung aus 10 Theilen Zucker, 20 Theilen Wasser und 0,5 Bierhefen einen Essig, wovon 4 Unzen 6 Grm. Kali sättigten und beim Verdampfen 3½ Drachmen Syrup hinterliessen; eine ähnliche Mischung, worin die Hälfte des Zuckers

Digitized by Google

durch Alkohol ersetzt war, lieferte einen Essig, wovon 4 Unzen nur 1 Drachme Syrup hinterliessen und nur 4 Grm. Kali sättigten. Ferner lieferten 15 Zucker, 20 Wasser 0,75 Ferment einen sehr süssen Essig, wovon 4 Unzen 8 Grm. Kali zur Neutralisation erforderten; ein anderes Gemeng aus 10 Zucker und 5 Alkohol gab ein Product, welches weder Zucker noch Essig enthielt, und woraus bei der Destillation nahe die Menge des hinzugesetzten Alkohols wieder abgeschieden wurde.

Aus diesen und anderen Versuchen, deren Anführung zu weit führen würde, schloss nun *Cadet*, dass Alkohol sich nur sehr unvollkommen in Essig verwandele. Wir gestehen, dass dieser Schluss, verbunden mit den völlig negativen Resultaten der Abhandlung No. 2, für einen Augenblick in uns die Meinung erweckte, dass sich der Alkohol nicht in Essigsäure umwandele, wenigstens nicht in dem künstlichen Essigbildungsprocesse, wo wir täglich von den Fabrikanten unter dem Namen *Ferment* eine Mischung anwenden sehen, welche an sich selbst fähig ist, eine ziemlich grosse Quantität Essig zu liefern. Andrerseits nahmen wir von diesem Gesetz aus, die Säuerung gegohrner weiniger Flüssigkeiten, bei welchen wir an der Verwandlung des Alkohols in Essigsäure nicht zweifeln konnten, und wir wurden so zu den Ansichten *Fabroni's* hingeleitet, dass sich der Alkohol in diesen Flüssigkeiten vielleicht in einem, von dem des destillirten verschiedenen, Zustande, welcher ihn zur Umwandlung in Essigsäure geeigneter mache, befinden könnte.

Herr *Mitscherlich*, welcher sich zur Zeit in Paris befand, brachte uns indess auf andere Ideen; derselbe hatte die Güte uns mitzutheilen, dass man in vielen Städten Deutschlands den Essig nicht anders bereite, als dass man eine Mischung aus Alkohol von 54° mit 9 Th. Wasser und irgend einem Gährungsmittel (z. B. dem ausgepressten Safte der Erdäpfel), dessen geringe Menge lange nicht die erzeugte Essigsäure darstellen kann, mittelst Bindfäden aus einem Behälter in verschlossene Fässer langsam herabfliessen lässt. Diese Fässer sind mit Oeffnungen versehen, durch

Digitized by Google

welche man einen fortdauernden Luftzug unterhält und die Absorption von Sauerstoff so sehr beschleunigen kann, dass die Temperatur schnell von 10 bis auf 30° steigt; des bessern Erfolgs wegen, ist es indess gut, sie bei 20° zu erhalten, indem man die Röhren, welche Luft zuführen, zum Theile verschliesst. Diese Operation kann demnach als ein wahrer Verbrennungsprocess betrachtet werden.

Indem wir nun aus dem eben Angeführten schlossen, das beste Verhältniss des anzuwendenden Alkohols sey das hier angegebene: so suchten wir uns vorher zu vergewissern, ob diese Menge mittelst der Destillation genau wieder gewonnen werden könne. Wir mischten demnach 100 Grm. Alkohol von 54° mit 900 Grm. Wasser, und destillirten 1 Liter von diesem Gemenge, welches genau 5,4° zeigte, bis auf ein Drittel ab; das Destillat zeigte 16,2°, es hatte also kein Verlust stattgefunden. Wir schritten nun zu folgenden Versuchen:

1) Ein Gefäss von 12 Pinten mit drei Tubulaturen versehen, wovon die eine oben, die zweite unten und die dritte seitwärts, auf einem Drittel von der Höhe, sich befand, wurde mit Buchenspänen angefüllt und darüber eine Mischung aus 7 Unzen Zucker, 2 Unzen Hefen und 61 Unzen Wasser gegossen. Den 11. März wurde das Gefäss an einen 20 bis 35° warmen Ort gestellt, der Zutritt der Luft mittelst eines Einschnittes in dem Pfropfen der seitlichen Oeffnung erleichtert, und ausserdem täglich das Glas umgeschüttelt und die Luft erneuert. Diese Operation wurde bis 27. März fortgesetzt, zu welchem Zeitpuncte die Cholera ausbrach, welche, alle unsere Zeit anderweitig in Anspruch nehmend, uns nöthigte, unsere übrigen Arbeiten zu unterbrechen. Das Gefäss wurde indess noch bis zum 2. April erwärmt, dann bis zum 22. sich selbst überlassen. Die filtrirte Flüssigkeit zeigte jetzt ein, dem des Wassers gleichkommendes, specifisches Gewicht, einen schwachen Essiggeschmack, hinterliess beim Verdampfen nur 0,0096 Rückstand und erforderte zur Neutralisation nur 0,0057 trockenen kohlensauren Kalis. Bei diesem merkwürdigen Ver-

Digitized by Google

such waren also Zucker, Weingeist und Essigsäure fast vollständig verschwunden.

2) Mit einem Gemeng aus 7 Unzen Zucker, 7 Unzen Alkohol von 54°, und 2 Unzen Hefen mit 54 Unzen Wasser wurde eben so wie vorher verfahren und nicht minder unerwartete Resultate erhalten wurden.

Den 22. März hinterliess die filtrirte Flüssigkeit beim Verdampfen nur 0,0072 feste Theile und erforderte blos 0,00166 kohlensaures Kali zur Sättigung; sie besass aber einen Alkoholgehalt von 10,66 d. h. fast genau doppelt so viel, als hinzugesetzt worden war.

Alles was man aus diesen beiden Versuchen, welche denen von *Cadet* nicht unähnlich sind, schliessen kann, ist dass die Säuerung des Zuckers zu grossen Schwankungen unterworfen ist, als dass sich daraus könnte folgern lassen, welchen Antheil an den Resultaten der hinzugesetzte Alkohol haben dürfte.

3) Den 3. März brachten wir in eine sehr grosse *Woulfe*'sche Flasche, welche mit Buchenspänen angefüllt war, eine Mischung aus 200 Grm. Kartoffelsaft, 200 Grm. Alkohol von 54°, mit 16 Grm. Hefen und 1584 Grm. Wasser. Zwei obere Tubulaturen wurden blos mit durchbohrten Pfropfen verschlossen, in die dritte war ein trichterförmiges, mit einem Hahn versehenes Gefäss eingepasst, durch welches die Flüssigkeit allmälig auf die Späne herabfloss; nach mehreren Tagen wurde täglich blos eine Pinte von der unterwärts abgelassenen Flüssigkeit durch den Tubus aufgegossen. Anfangs wurde der Versuch nur bei mittlerer Lufttemperatur angestellt, hierbei schien aber weder eine Erwärmung noch eine Säuerung des Gemengs einzutreten. Als es nun zwischen 35 bis 40° erhitzt wurde, so entwickelten die Späne am vierten Tage nach der Erwärmung einen sehr ausgezeichneten Geruch nach Essigäther, während die unterwärts abgelassene Flüssigkeit Anzeichen von Fäulniss gab. Diese letztere verschwand in der Folge in demselben Mass, als die Säuerung fortschritt; die Operation wurde übrigens den 27. März unterbrochen und erst den 22. April vollendet. Zu diesem Zeitpuncte besass die Flüs-

Digitized by Google

sigkeit einen ätherischen Essiggeruch und einen reinen sauren Geschmack; sie sättigte 0,0222 kohlensaures Kali und gab nur 0,33° Alkohol zu erkennen. Es giebt demnach die zur Sättigung verwandte Menge Alkali einen Gehalt von ungefähr 32 Grm. reiner wasserfreier Säure für jene verwandte 2000 Grm. Flüssigkeit zu erkennen, also augenscheinlich viel mehr feste Theile als in den 200 Grm. Kartoffelsaft enthalten seyn konnten. Dieser Umstand, verbunden mit dem fast völligen Verschwinden des Alkohols, erlaubt uns nicht daran zu zweifeln, dass dieser Körper seiner Seits ebenfalls zur Essigsäureerzeugung beigetragen habe; diess war aber eigentlich der Umstand, welcher bewiesen werden sollte.

4) 2 Kilogramme ganzer Gerste wurden in einem Mörser zerstossen, dann 12 Stunden hindurch mit 16 Kilogrm. warmen Wassers digerirt, hierauf 8 Unzen Bierhefen hinzugesetzt und das Gefäss 12 Stunden hindurch bedeckt, damit die geistige Gährung vor sich gehe. Endlich wurde das Ganze durch ein wollenes Seihetuch gegossen.

Von dieser Flüssigkeit brachten wir nun 3,6 Kilogrm. und 0,4 Kilogrm. Wasser in ein leeres Honigfass, welches vorher mit Essig imprägnirt worden war. Das Fass wurde mit Leinwand und einem Deckel von Holz verschlossen und vom 19. März bis zum 29. in der Digerirstube hingestellt, der Inhalt hierauf durchgeseiht und bis zum 22. April aufbewahrt. Diese filtrirte Flüssigkeit besass einen ziemlich rein sauren Geschmack, erforderte aber zur Sättigung nur 0,0066 kohlensaures Kali; durch Verdampfen lieferte sie 0,01 saures Extract, und durch Destillation 0,1 eines Productes, welches zwar alkoholartig roch, aber in Betreff seines specifischen Gewichts kaum vom Wasser verschieden war.

5) Eine Mischung aus 3,6 Kilogrm. von der gegohrnen Gerstenflüssigkeit und 0,4 Kilogrm. Alkohol von 54° wurde wie im Vorhergehenden behandelt. Der gewonnene Essig war sauerer, filtrirte leichter und hielt sich besser. Er erforderte 0,0218 kohlensaures Kali zu Neutralisation, lieferte beim Verdampfen 0,02 saures Extract und zeigte nur einen Gehalt von 0,26° an Alkohol. Diese Resultate schei-

Digitized by Google

nen uns von Neuem zu beweisen, dass der Alkohol durch sich selbst zur Essigsäureerzeugung beitrage.

6) 10 Liter Rothwein von *Bandols* bei *Toulon* *) lieferten nach der Neutralisation durch kaustisches Natron 3,33 Liter Weingeist von 35,9°, was einen absoluten Gehalt von 11,96 Alkohol in dem Wein anzeigt.

Ein Theil des Rückstandes von der Destillation wurde mit thierischer Kohle behandelt, konnte aber dadurch nicht entfärbt werden. Die Flüssigkeit wurde bis zur Honigconsistenz verdunstet, dann mit Alkohol ausgezogen; dieser Auszug hinterliess einen Syrup von pikantem und süssem Geschmacke, welcher mit Wasser verdünnt und durch den Zusatz von Hefen unter Entwickelung von Kohlensäure in die geistige Gährung überging. Dieses Resultat giebt uns zu erkennen, übereinstimmend mit der Ansicht von *Berzelius*, woher während der Säuerung die Kohlensäure kommen kann, sogar bei Weinen, welche kaum eine Spur davon enthalten.

10 Liter desselben Weines wurden in eine grosse Flasche (dame-jeanne) von 40 Liter gegossen, welche sich in einem Digerirbade befand, und mit einem grossen leeren Glas und einer Glocke verbunden war; diese letztere war über einer Wasserwanne umgestürzt, worin innerhalb der Glocke, das Wasser mit einer Schicht Oel bedeckt war, um die Absorption von Kohlensäure zu verhindern. Die Temperatur des Digerirbades wurde bis zu 25° erhöht und so vom 24. December an bis zum 18. Januar erhalten. Als hierauf die Temperatur wieder bis zu der ursprünglichen zurückgekehrt war, so fand sich das Volum der Luft nur sehr wenig vermehrt. 100 Theile dieser Luft bestanden zu Folge der Prüfung mittelst kaustischen Kalis und Phosphors aus 4 Kohlensäure, 19 Sauerstoff und 77 Stickstoff. Es war also mehr Kohlensäure erzeugt worden, als Sauerstoff absorbirt worden, dessen Menge übrigens auch

*) Dieser Wein wurde in der Absicht ausgewählt, um die Entwickelung von Kohlensäure zu vermeiden, welche in so grosser Menge in den nördlichen Wein enthalten ist.

Digitized by Google

so geringe war, dass der Wein davon kaum eine Veränderung erlitten hatte. Man kann demnach aus diesen Versuchen schliessen, dass die Erzeugung von Kohlensäure unabhängig von der Säuerung des Weins ist.

Weil wir nun nicht hoffen konnten, den Wein auf diese Weise zu säueren, so setzten wir ihn von Neuem in das Digerirbad, verschlossen die Flasche blos mit ihrem Glasstöpsel, öffneten und schüttelten sie des Tages öfters um, und liessen das Ganze also vom 18. Januar bis zum 6. Februar bei einer Wärme von 25° in Digestion stehen. Nach Verlauf dieser Zeit röthete der Wein das Lackmus zwar merklich, war aber noch weit davon entfernt, ein guter Essig zu seyn. Er wurde mit Kali gesättigt, der Destillation unterworfen und 3,33 Liter einer geistigen Flüssigkeit abgezogen, welche 26,1° zeigte, deren Drittel oder 8,7 den absoluten Alkoholgehalt des schwach gesäuerten Weins, woraus sie gezogen war, darstellt. Es war demnach 3,26 Alkohol verschwunden, ohne den zu rechnen, welcher aus der Gährung des Zuckers hervorgegangen war. Dem Verfasser der Abhandlung No. 2 entgegen, können wir demnach nicht umhin, anzunehmen, dass der Alkohol während der Säuerung des Weins verschwindet *).

Hiermit schliessen nun die Berichterstatter die Darstellung ihrer eigenen Versuche, indem sie daraus und aus dem Vorhergehenden den Schluss ziehen, dass die Frage in Betreff der Umstände, welche die Säuerung des Alkohols bedingen, und der Erscheinungen, von denen sie begleitet wird, noch keineswegs erledigt sey, ungeachtet der Aufklärungen, welche derselben durch die eben beschriebenen Arbeiten zu Theil geworden seyen.

*) Diese Folgerung geht auch aus der bekannten Erfahrung hervor, welche der Verf. der Abhandlung No. 5 bestätigte, dass die Acidität des Essigs bedeutend vermehrt werde, wenn man dem gährenden Wein eine gewisse Menge Alkohol zusetzt.

Digitized by Google

2. *Einige Bemerkungen über die flüchtigen Basen des Oleum animale foetidum und über einige Doppelsalze des Odorins mit Kupferchlorid,*

von

Otto Unverdorben.

In diesem Jahrbuche *) wurde vor einiger Zeit die Existenz dieser Basen durch Herrn Dr. *Reichenbach* abgesprochen; ich sehe mich dadurch veranlasst, Folgendes zu erwidern.

Das *erste*, worauf Herr Dr. *Reichenbach* sein Urtheil gründet, ist der Umstand, dass eine wässerige Lösung von neutralem schwefelsauren Ammoniak, mit schwefelsaurem Natron oder Kali gemischt, beim Sieden Ammoniak entwickelt, folglich die von mir aufgefundenen Basen Ammoniak enthalten müssten.

Wahr ist es, dass die obige Mischung durch starkes Kochen eine geringe Menge sauren schwefelsauren Natrons und freien Ammoniaks erzeugt; wenn dieselbe indess noch ausserdem viel *Odorin*- und *Animin*-Salz enhält (wie der Fall, wenn man genau nach der von mir in *Poggendorff's* Annalen Jahrg. 27. Stück 9. S. 72. angegebenen Bereitungsmethode des *Odorins* verfährt): so entbindet sich durch Kochen und Destilliren nur Odorin und kein Ammoniak, da die Flüssigkeit durch Entweichen der erstgenann-

*) N. R. (1831) Bd. I. S. 464—487 und B. II. S. 46—67. — Der Herr Verfasser des vorliegenden Aufsatzes scheint die ausführliche und gründliche Abhandlung des Herrn Dr. *Reichenbach* nicht im Originale, sondern nur auszugsweis und unvollständig zu kennen; gewiss würde er ausserdem gern die zahlreichen Freunde seiner chemischen Arbeiten und das chemische Publicum überhaupt durch ein specielleres Eingehen auf die von Herrn Dr. *Reichenbach* erhobenen Einwürfe, so wie durch eine genauere Angabe der Darstellungsweise und eine schärfere Charakteristik der von ihm entdeckten neuen merkwürdigen Körper erfreuet haben, wozu der Unterzeichnete, ihn hierdurch öffentlich aufzufordern, Gelegenheit nimmt. Uebrigens enthält sich derselbe absichtlich jeder andern Bemerkung zum vorliegenden Aufsatze. *Schw.-Sdl.*

Digitized by Google

ten Base viel freie Säure gewinnt. Auch habe ich a. a. O. Jahrg. 26. St. 10. S. 255 das Kupferoxyd als Scheidungsmittel des Odorins von den Säuren bezeichnet, wodurch gleichfalls kein Ammoniak aus beigemischten Ammoniaksalzen ausgeschieden wird.

Dass *zweitens* Herr Dr. *Reichenbach* kein Odorin u. s. w. nach meiner Angabe im *Oleum animale foetidum* fand, liegt, wie ich glaube, darin, dass derselbe zu wenig verdünnte Schwefelsäure zu dem genannten Oele hinzugesetzt hat, um die Basen aus demselben zu extrahiren; dass demnach die erhaltene wässerige Flüssigkeit nicht Säure genug enthielt, um mit allen Basen saure schwefelsaure Salze zu bilden, und also die schwächeren Basen Odorin und Animin, durch Bildung von saurem schwefelsauren Ammoniak, bei dem vorgeschriebenen dreistündigen Kochen des obigen sauren Extracts, ausgetrieben worden sind, zu gleicher Zeit mit dem grössten Theile des, dieser Flüssigkeit anhangenden, ätherischen Oeles.

Die Herren *Tenner* und *Comp.*, in Strehla im Königreiche Sachsen, liefern jetzt ein, durch verdünnte Schwefelsäure dargestelltes saures Extract des *Oleum animale foetidum* zu 6 gr. pro Pfund, welches sehr viel (circa 15 p. C.) saures schwefelsaures Odorin und Animin enthält.

Ueber einige Doppelsalze des Odorins mit Kupferchlorid.

Wird Kupferchlorid in wenig absolutem Alkohol gelöst und hierauf eine wasserfreie Lösung von salzsaurem Odorin (welches jedoch rein und von allem ätherischen Oele frei seyn muss, wie man es aus der unten anzugebenden Verbindung des Kupferchlorides mit Odorin durch Alkalien leicht ausscheiden kann) hinzugesetzt, alsdann der ganzen Flüssigkeit $\frac{1}{3}$ Aether beigemischt: so krystallisirt in Blättern eine gelbliche Doppelverbindung von salzsaurem Odorin mit salzsaurem Kupferoxyd (oder Kupferchlorid) aus der Lösung heraus. Um diese von der Mutterlauge völlig zu befreien, muss man sie mit einem Gemische von 1 Th. Aether und 1 Th. absoluten Alkohol waschen.

Dieser Körper löst sich höchst leicht im Wasser, in

Digitized by Google

6 Theilen kalten absoluten Alkohols, und in viel weniger siedenden. Die wässerige Lösung desselben riecht schwach nach Odorin, wahrscheinlich eines geringen Ammoniakgehalts in der Luft des Laboratoriums wegen; denn, nachdem die Lösung einige Tage der Luft dieses Locals ausgesetzt gewesen, war das Odorin entwichen, und Ammoniak an dessen Stelle getreten. Auch im festen Zustande verändert sich dieser Körper an der Luft, wird zum Theile blau und dunstet etwas Odorin ab, wahrscheinlich aus demselben Grunde, nämlich in Folge einer Spur von Ammoniak in der Luft des Laboratoriums. Für sich erhitzt, schmilzt es zu einer braungelben Flüssigkeit, giebt eine geringe Menge Wasser und etwas Odorin ab, und erstarrt beim Erkalten zu einer gelben stearinartigen Masse. Weiter erhitzt giebt es salzsaures Odorin ab und es bleibt Kupferchlorür zurück mit etwas Kohle.

Eine nicht sehr verdünnte Kupferchloridlösung in Wasser wird durch überschüssiges Odorin blau gefärbt, ohne gefällt zu werden, welches anzudeuten scheint, dass hier eine Vereinigung Statt findet. So auch löset sich Kupferchlorid mit intensiver schöner blauer Farbe in wasserfreiem Odorin auf.

Wird eine Lösung von Kupferchlorid im absoluten Alkohol mit überschüssigem wasserfreien Odorin versetzt: so bildet sich, wenn die Flüssigkeit nicht zu verdünnt war, ein krystallinischer brauner Niederschlag, der sich in der Siedehitze in einer hinreichenden Menge Alkohol mit braungelber Farbe löst und beim Erkalten in gelbbraunen, wie es mir schien, vierseitigen Säulen oder vielmehr Tafeln, auch in Zwillingskrystallen von der Grösse einer halben Linse, herauskrystallisirt. Diese Krystalle sind eine Verbindung von wasserfreiem Odorin mit Kupferchlorid.

Letzteres Salz löst sich in 100 Th. siedenden und in ungefähr 300 Theilen kalten absoluten Alkohols. Diese Lösungen lassen sich, ohne Zersetzung zu verkünden, einkochen und wieder krystallisiren. Wässeriger Alkohol (von 75 p. C. Alkoholgehalt) und Wasser zersetzen dieses Salz, indem sich basisches salzsaures Kupferoxyd, salz-

Digitized by Google

saures Odorin und freies Odorin bilden, es findet diese Zersetzung jedoch schwieriger Statt, wenn dem Wasser oder dem wässerigen Alkohol viel Kupferchlorid oder viel Odorin zugefügt worden ist.

Bei einer Temperatur von 100° C. verändert sich dieses Salz nicht, und giebt auch kein Wasser her; weiter erhitzt, schmilzt es unter Entwickelung von wasserfreiem Odorin zu einer durchsichtigen, homogenen, braungelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem, in Masse gesehen, schwarzen, vogelleimartigen Theer wird, welcher in dünnen Lagen durchsichtig und von gelbbrauner Farbe ist, beim Erkalten diese vogelleimartige Consistenz behält, und eine Verbindung des Kupferchlorids mit weniger Odorin ist. Wird diese noch mehr erhitzt, so tritt ein Theil des Odorins der Hälfte des Chlors Wasserstoff ab, und es bildet sich hierdurch Kupferchlorür, salzsaures Odorin, Kohle und etwas Gas.

Kalilauge zersetzt die krystallisirte braune Doppelverbindung von Kupferchlorid mit Odorin augenblicklich unter Abscheidung von blauem Kupferoxydhydrat und Odorin. Dieses Odorin ist durchaus von ätherischem Oele frei, wovon das auf früher angegebenen Wegen bereitete immer noch eine, jedoch lediglich durch den Geruch erkennbare, Spur enthält. Der Geruch dieses reinen Odorins erinnert nicht mehr an *Oleum animale foetidum*, sondern ist mehr dem des türkischen Flieders ähnlich. Sein übriges Verhalten zu anderen Körpern ist dem des auf früher angegebenen Wege dargestellten Odorins ganz gleich. Ein Odorin, welches viel ätherisches Oel enthält, giebt schwieriger die krystallisirbaren Doppelverbindungen.

Salzsaures Odorin, wie es aus den beiden Kupferchlorid-Odorinverbindungen durch Destillation erhalten wird, war rein und wasserfrei, und erstarrte zu einer stearinartigen Masse, die wenig Geruch besass, an der Luft schnell zerfloss, und sich im Uebrigen dem früher beschriebenen salzsauren Odorin gleich verhielt.

Digitized by Google

3. *Chemische Untersuchung des Blutes zweier Cholerakranker und einer Flüssigkeit aus dem Blinddarm einer an der Cholera verstorbenen Frau,*

von

L a s s a i g n e *),

Professor der Chemie zu Alfort.

Lassaigne hat das Blut zweier Cholerakranker untersucht; es war kurze Zeit nach dem Tode gesammelt und ihm von Herrn *Magendie* übergeben worden. Das Blut No. 1 war flüssig, ohne sichtbare Coagulation, und enthielt nur einen kleinen rothen, fibrösen Blutkuchen, dem des gewöhnlichen Blutes ähnlich; seine dunkelrothe Farbe kam mit der überein, welche Venenblut annimmt, wenn es mit Kohlensäuregas in Berührung gesetzt wird.

Das Blut No. 2 hatte die Consistenz einer, in dunkelrothbraun gefärbtem Serum gleichförmig vertheilten, Johannisbeergelée; es enthielt ziemlich viele Blutgerinnsel, welche noch die Form der Gefässe beibehalten hatten, in denen sie entstanden waren.

Aus den mit diesen beiden Blutsorten unternommenen Versuchen ergaben sich folgende Resultate:

1) Das Blut Cholerakranker reagirt alkalisch, wie gewöhnliches Blut, auch verhält sich sein Serum, abgesehen von der darin aufgelösten färbenden Substanz, gegen Reagentien, wie Serum von gesundem Blute;

2) Das flüssigere Blut enthielt 79 p. C. Wasser, d. h. fast ganz dieselbe Menge, welche im gesunden Blut enthalten ist;

3) Das Blut No. 1 enthielt 68 p. C. Wasser, also 10 p. C. weniger als gewöhnliches Blut;

4) Die Menge des Faserstoffes, welche abgeschieden werden konnte, betrug nur $\frac{1}{14}$ von dem mittlern Gehalte des gesunden Bluts.

Hieraus schliesst Herr *Lassaigne*, dass das Blut Cho-

*) Aus dem *Journ. de Ch. med.* etc. (Aug. 1832. S. 457 u. ff.) ausgezogen von *Ad. Duflos.*

Digitized by Google

lerakranker dieselben alkalischen Eigenschaften besitze, wie gesundes Blut; dass sich aus dem Blutkuchen keine freie Säure ausscheiden lasse, wie Herr *R. Hermann* in Moskau angegeben hat; endlich, dass das Blut Cholerakranker eine gewisse Menge Wasser oder Serum verloren habe, wodurch es consistenter werde und an Flüssigkeit verliere.

Die in dem Blinddarm einer an der Cholera verstorbenen Frau enthaltene Flüssigkeit, welche Herr *Lassaigne* ausserdem noch untersuchte, besass einen sehr starken Geruch, eine rothbraune Farbe und sehr deutliche alkalische Eigenschaften. Gallenstoff konnte darin nicht nachgewiesen werden. Sie bestand aus:

Wasser	93,75
Eiweiss	
Färbender Substanz des Blutes	
Gelber, in Wasser und Weingeist löslicher, dem Osmazom ähnlicher Substanz	
Fetter Substanz	6,25
Natron	
Salzsaurem Natron und Kali	
Phosphorsauren Alkalien	
Phosphorsauren Erden	
	100,00.

und hatte demnach in Betreff ihrer Zusammensetzung viel Aehnlichkeit mit dem Blutwasser *).

*) Während die Resultate dieser Untersuchungen im Wesentlichen übereinstimmen mit denen von *Thomson* (S. 208 ff. dieses Bandes) und *Wittstock* (in *Poggendorff's* Ann. 1832. 4. S. 509—533), und ebenso *Stromeyer's* d. j. ausgedehnte Versuche mit gesundem Blute (B. IV. unseres Jahrbuches S. 45—111), unterstützt durch ähnliche Erfahrungen von *Ficinus* und *Göppert* (ebend. S. 112), *Lecanu* (im *Journ. de Chim. méd.* 1832. März S. 146), *H. Rose* (in *Poggendorff's* Ann. 1831. 8. S. 624 u. 1832. 4. S. 537) u. a., die Abwesenheit freier Säure im gesunden Blut ausser allen Zweifel setzen: so beharrt dennoch Herr *R. Hermann* in Moskau (*ebend.* S. 533 ff. u. 537 ff.) nach wie vor auf seiner Behauptung, dass das Blut sauer reagire. — Noch verdient beiläufig Erwähnung, dass *Julia Fontenelle*, während die Cholera in Paris herrschte, an zwanzig verschiedenen der verdächtigsten Stellen eingesammelte Luft analysirte und dieselbe constant wie gewöhnlich zusammengesetzt fand. (Vgl. *Froriep's* Notizen. B. XXXIII. No. 15. S. 229 u. 230.) *d. H.*

Digitized by Google

Verhältniss chemischer Mischung zur Form *).

1. *Ueber Atomengewicht und isomorphe Bildungen, erläutert durch die Zusammensetzung der Silicate im Allgemeinen, und der Granate und Vesuviane insbesondere,*

von

C. J. B. Karsten

Geheimer Ober-Bergrath zu Berlin.

Man hält die Kieselerde für eine Säure, deren Basis mit 3 Antheilen Sauerstoff verbunden ist, d. h. man *setzt voraus*, dass unter den nicht bekannten Verbindungsver-

*) Die unter diesem gemeinschaftlichen Titel zusammengefassten beiden Abhandlungen, von denen die eine bereits in des Herrn Verfassers Archiv, die andere in den neuesten (im Buchhandel noch nicht erschienenen) Band der Verhandlungen der Berliner Akademie übergegangen, sind dem unterzeichneten Herausgeber von Seiten des Herrn Verfassers, der dieselben einem grössern chemischen Publicum zugänglicher zu machen wünschte, zur theilweisen, oder auch vollständigen Benützung für das Jahrbuch wohlwollend übergeben worden. Die Natur des darin verhandelten Gegenstands und die damit verknüpften Dunkelheiten eben so sehr, als die grosse Menge darin enthaltener interessanter Einzelheiten, machten jedoch einen blosen Auszug daraus nicht wohl thunlich, sondern bestimmten den Herausgeber vielmehr zur unverkürzten Darlegung der beachtungswerthen Untersuchungen des berühmten Herrn Verfassers und der auf diesem Wege gewonnenen Resultate mit seinen eigenen Worten. *Schw.-Sdl.*

Digitized by Google

hältnissen des Silicium mit Sauerstoff, die Kieselerde diejenige Verbindungsstufe einnimmt, auf welcher das Silicium dreimal so viel Sauerstoff enthält, als es in dem nicht bekannten Verbindungsverhältnisse, welches als das einfache gedacht werden kann, enthalten würde. Man setzt ferner voraus, dass das Mischungsgewicht das Gewicht des Körperatoms ausdrückt, und durch diese doppelte Voraussetzung erhält man von der Zusammensetzung der Kieselerde die Vorstellung, dass in derselben 3 Atome Sauerstoff und 1 At. Silicium verbunden sind. Wäre aber die Zusammensetzung der Körper aus Atomen auch wirklich eben so erwiesen, als sie unerweisbar ist: so würde daraus die Uebereinstimmung des Mischungsgewichtes mit dem Atomgewichte noch immer nicht gefolgert werden können. Der Name Atomengewicht, mit welchem man das Mischungsgewicht bezeichnet, vereinigt also nicht weniger als zwei Hypothesen in sich, von denen keine geeignet ist, einen wahren und richtigen Begriff von den Mischungsverhältnissen der Körper zu geben. Die Erforschung dieser Verhältnisse ist ein Gegenstand der reinen Erfahrung; unsere Vorstellungen über *die Art*, wie sich die Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers wohl vereinigen mögen, damit aus dieser Vereinigung der neue Körper hervorgeht, stehen gar nicht nothwendig im Zusammenhange mit den *Gewichtsverhältnissen*, nach welchen die Körper sich unter gewissen Umständen mit einander verbinden, und daher ist der Name: Atomengewicht, nicht allein übel, sondern auch ganz unrichtig gewählt worden, wenn er die Verhältnisse der Mischung bezeichnen soll.

Die Kieselerde, die Thonerde, die Beryllerde, die Zirkonerde, das Wismuthoxyd, das Telluroxyd und das Titanoxyd sind Oxyde, von deren Basen nur *eine* Oxydationsstufe, wenigstens mit einiger Zuverlässigkeit, bekannt ist, und von denen man gleichwohl annimmt, dass ihre Grundlagen nicht in einem einfachen Verhältnisse mit dem Sauerstoffe verbunden sind. Bei anderen Oxyden, von denen ebenfalls nur *eine* Oxydationsstufe mit Zuverlässigkeit bekannt ist, setzt man dagegen ein einfaches Verbin-

Digitized by Google

dungsverhältniss ihrer Grundlagen mit dem Sauerstoffe voraus. Bei noch anderen Oxyden mit zwei oder mehr bekannten Oxydationsstufen lässt man die niedrigste Stufe bald aus 2 Antheilen Basis mit 1 oder 3 Antheilen Sauerstoff, bald aus 1 Antheil Basis mit 1 Antheil Sauerstoff zusammengesetzt seyn Die Mangelhaftigkeit unserer Kenntnisse von den verschiedenen Verbindungsstufen zwischen je 2 Körpern, kann, unter der Voraussetzung, dass die Körper wirklich aus Atomen zusammengesetzt sind, möglicherweise eben so sehr zu einem Irrthum Anlass geben, wenn wir die uns jetzt bekannte einzige, oder auch die niedrigste Verbindungsstufe zwischen 1 Antheil des einen mit 1 Antheil des andern, als wenn wir sie zwischen 1 Antheil des einen, mit 2 oder 3 Antheilen des andern Körpers bestehend, voraussetzen. Dieser Irrthum ist aber durchaus unwesentlich, weil das Mischungsgewicht, nämlich das Verhältniss, in welchem sich zwei Körper mit einander verbinden, immer dasselbe bleiben muss, welchen veränderten Zahlenwerth wir auch den Körpern beilegen mögen. Es ist an sich gleichgültig, ob das Mischungsgewicht des Körpers als eine Einheit gedacht, oder ob diese Einheit in unserer Vorstellung in 2 oder in 3 Theile zerlegt wird, die man als unzertrennlich ansieht, und darnach den Zahlenwerth für den Körper anordnet. Weil diese Zahlenwerthe indess nur allein für die Berechnung der Verbindungsverhältnisse bestimmt seyn können und keine andere Bedeutung haben: so sollten sie billig so einfach als möglich seyn, und es ist eine ganz gerechte Forderung, überall das einfachste und für die Berechnungen bequemste Verhältniss von 1 zu 1 zum Grunde zu legen, wenn nur ein einziges Verbindungsverhältniss zwischen 2 Körpern bekannt ist, und wenn nicht aus dem *chemischen* Verhalten dieser Verbindung klar wird, dass sie einer andern als der einfachen Verbindungsstufe angehört. So ist z. B. zwischen dem Quecksilber und dem Schwefel nur eine Verbindungsstufe bekannt; man wird aber diese Verbindung nicht als das einfache Verbindungsverhältniss zwischen Quecksilber und Schwefel ansehen dürfen, wenn man nicht zugleich auch das Quecksilber-

Digitized by Google

chlorid, und nicht das Chlorür dieses Metalles, als die einfache Verbindung des Quecksilbers mit Chlor betrachtet. Für die Berechnung bleibt es aber völlig gleichgültig, ob dem Quecksilber in der Verbindung mit Schwefel der doppelte, und in Verbindung mit Chlor im Kalomel der einfache, oder ob demselben dort der einfache und hier der halbe Zahlenwerth beigelegt wird. Wenn sich dagegen aus dem chemischen Verhalten der Thonerde, des Wismuthoxyds u. s. f., nämlich aus ihren Verbindungen mit Säuren, nicht erweisen lässt, dass diese Oxyde auf einer andern Verbindungsstufe mit dem Sauerstoffe stehen, wie z. B. die Kalkerde, das Kali u. s. f., welche Gründe könnten dann wohl Veranlassung geben, bei der Verbindung des Aluminium's mit Sauerstoff ein anderes Verhältniss als Einheit zum Grunde zu legen, als bei der Verbindung des Calcium's mit Sauerstoff? Offenbar ist es eine ganz willkürliche und die Einfachheit bei den Berechnungen störende Annahme, die Thonerde als eine Verbindung von 2 Mischungsgewichten Aluminium mit 3 M. G. Sauerstoff, die Kalkerde hingegen als eine Verbindung 1 M. G. Calcium mit 1 M. G. Sauerstoff anzusehen.

Zu dieser und zu ähnlichen Annahmen würde sich keine Veranlassung gefunden haben, wenn man die dem Begriffe von chemischen Mischungsgewichten fremde Vorstellung von den Körperatomen nicht mit in den Bereich der Lehre von den bestimmten Verbindungsverhältnissen der Körper gezogen hätte. Indem man aber das Resultat der Untersuchung über die Mischungsverhältnisse mit der Vorstellung von der Zusammensetzung der Körper aus Atomen in Verbindung brachte, vermischte man eine Thatsache mit einer Hypothese, welcher man durchaus nicht benöthigt war, indem es nicht, wie wohl in anderen Fällen, darauf ankam, den Erfolg der Erscheinung durch eine möglichst wahrscheinliche Hypothese aufzuklären, sondern umgekehrt, die Richtigkeit der Hypothese an einem ganz bestimmt und klar vor Augen liegenden Resultate zu versuchen. Ein solcher Versuch ist an sich nicht tadelnswerth; aber er darf nicht, wie es bei den Untersuchungen über die chemi-

Digitized by Google

schen Mischungsverhältnisse der Körper geschehen ist, dazu angewandt werden, aus den Verbindungsverhältnissen der Körper Folgerungen über die Natur der Körper selbst abzuleiten, welche sich nur unter der Voraussetzung der Richtigkeit der gemachten Annahmen ergeben, und welche die Erfahrung mindestens eben so oft widerlegt, als bestätigt hat. Dadurch ist es dahin gekommen, dass man die Bestimmung des Atomengewichtes — wohl verstanden, nicht des Mischungsgewichtes — der Körper als eine höchst wichtige und wesentliche Sache zur Bestimmung der Natur der Körper selbst angesehen hat, obgleich nichts gleichgültiger seyn kann, als die Annahme, ob bei der Vereinigung von zwei Körpern, 1 oder 2, oder ein Dutzend Antheile des einen, mit mehr oder weniger Antheilen des andern Körpers verbunden gedacht werden, indem der veränderliche Zahlenwerth, welcher aus der Verschiedenheit der Annahmen, als ein Ausdruck zur Bestimmung des Mischungsgewichtes, bei einer gewissen zum Grunde liegenden Einheit hervorgeht, immer eine und dieselbe Bedeutung behält, nämlich *die* Bedeutung, dass er ein in Zahlen ausgedrücktes Verhältniss bezeichnet, dessen wir uns zur Berechnung der Verbindungsverhältnisse bedienen, und welches eben desshalb so einfach als möglich gewählt werden muss.

Jedes Verhältniss, welches in gewissen Antheilen des einen oder des andern Körpers ausgedrückt, bei ihren Verbindungen mit einander gedacht wird, ist ein willkürliches und durchaus unwesentliches. Insofern daher in dem chemischen Verhalten der Körper selbst kein Grund zu finden ist, bei allen Körpern, von denen nur eine Verbindungsstufe bekannt ist, von dem einfachen Verhältniss 1 zu 1 abzugehen; hat man auch nicht Ursache, von diesem Verhältnisse bei der bekannten niedrigsten Verbindungsstufe der Körper, welche sich in mehr als in einem Verhältnisse mit einander verbinden, abzuweichen. Immer bleibt indess das Verhältniss 1 zu 1, so wie jedes andere, eben weil es sich ganz nach Bequemlichkeit wählen lässt, ein ganz willkührliches, welches über die Natur und über das Wesen

Digitized by Google

des Körpers keinen Aufschluss geben kann, sondern nur dazu dient, die Verbindungsverhältnisse auf eine einfache Art durch Zeichen, welche man chemische Zeichen und Formeln genannt hat, zu versinnlichen.

Welche Vorstellung man sich von der Zusammensetzung der Kieselerde macht, ob man sie aus 1 Antheil Silicium und 1 Antheil Sauerstoff, oder aus 1 Antheil des erstern und 3 Antheilen des letztern zusammengesetzt seyn lässt, ist folglich eben so willkürlich, als gleichgültig. Nimmt man den Sauerstoff als Einheit und für denselben die Zahl 100 an, so wird man im ersten Falle für das Silicium die Zahl 92,492, und im letzten Falle die Zahl 277,476 wählen müssen, um unter beiden Voraussetzungen das durch die Erfahrung erhaltene Resultat zu bezeichnen, dass 100 Gewichtstheile Silicium sich mit 108,117 Gewichtsth. Sauerstoff zu 208,117 Gewichtsth. Kieselerde verbinden. Welche von diesen beiden, oder von vielen tausend anderen Voraussetzungen, die mit demselben Rechte gemacht werden können, die richtigere sey, darüber kann gar keine Untersuchung angestellt werden, weil kein nothwendiger Grund vorhanden ist, durch welchen die Annahme der einen oder der andern Voraussetzung bestimmt wird. Das einfachste Verhältniss würde das bequemste seyn, und daher vor allen anderen den Vorzug verdienen, wenn man nicht in dem chemischen Verhalten der Kieselerde zu anderen oxydirten Körpern einen Grund gefunden zu haben geglaubt hätte, das Verhältniss von 1 Silicium zu 3 Sauerstoff vorzugsweise zu wählen. Weil sich nämlich die Kieselerde wegen ihres Verhaltens zu manchen Oxyden als eine Säure ansehen lässt, und weil bei den Verbindungen der Säuren mit oxydirten Körpern immer ein bestimmtes Verhältniss des Sauerstoffgehaltes der Säure zu dem Sauerstoffgehalte der Basis nothwendig angetroffen werden muss — welches Verhältniss man die Sättigungscapacität der Säure genannt hat — so ward man dadurch veranlasst, dieses Verhältniss auch bei den Silicaten aufzusuchen. Die Sättigungscapacitäten der Säuren in ihren verschiedenen Verbindungen mit Oxyden zu basischen, neutralen und sauren Salzen,

Digitized by Google

sind eine nothwendige Folge der bestimmten Mischungsverhältnisse, und es kann daher über die Sättigungscapacitäten eben so wenig, als über die Mischungsgewichte der Körper selbst, irgend ein Zweifel seyn. Aber die Sättigungscapacität der Säure bestimmt nur, für jeden bestimmten Grad der Sättigung, das Verhältniss der Sauerstoffmengen in der Säure und in der Basis eines jeden Salzes, ohne dass daraus eine weitere Folgerung über das Atomengewicht der Säure und der Basis abgeleitet werden könnte. Wenn man die, in runder Zahl aus 100 Schwefel und 150 Sauerstoff bestehende Schwefelsäure, hypothetisch aus 1 Antheil Schwefel und 3 Antheilen Sauerstoff bestehen lässt, so erhält man für diese Säure die Zahl 500, wenn man 1 Antheil Sauerstoff = 100 setzt. Es verhält sich nämlich 150 zu 100, wie 300 (oder wie das angenommene Gewicht von 3 Antheilen Sauerstoff) zu 200 (zu dem gesuchten Atomengewicht des Schwefels), und daraus 300 + 200 = 500, nämlich die Zahl, welche, unter der angenommenen Voraussetzung, das Mischungsverhältniss der Schwefelsäure ausdrückt. Zu der Wahl von 1 Antheil Schwefel zu 3 Antheilen Sauerstoff in der Schwefelsäure ist man theils durch die verschiedenen Oxydationsstufen des Schwefels, theils durch die Sättigungscapacität der Schwefelsäure veranlasst worden. Beide Umstände können es zwar rechtfertigen, warum man jenem Verhältnisse vor jedem andern den Vorzug gegeben hat; aber keinesweges können sie als ein Beweis für die Richtigkeit der Annahme selbst dienen. Die Schwefelsäure sättigt in dem neutralen Salz eine solche Menge irgend eines oxydirten Körpers, dass sich der Sauerstoffgehalt der Säure zu dem der Basis wie 3 : 1 verhält. Weil nun in jedem neutralen schwefelsauren Salze der Sauerstoffgehalt der Basis nothwendig $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffgehaltes der Säure betragen muss, um ein neutrales Salze zu seyn: so folgt daraus nicht, dass die Säure aus 3 Antheilen Sauerstoff und 1 Antheil Schwefel zusammengesetzt sey, denn es lässt sich bei jeder andern beliebigen Zusammensetzung der Bedingung ein Genüge leisten, eine Zahl für das Mischungsgewicht der Schwefelsäure auszumitteln, welche den Sauer-

Digitized by Google

stoffgehalt der Säure dreimal so gross angiebt, als den der Grundlage des Salzes. Die Sättigungscapacität der Schwefelsäure kann nämlich in keiner Art ein Hinderniss seyn, für die Grundlage des schwefelsauren Salzes eine Zahl zu wählen, welche der Bedingung entspricht, dass die Basis $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffgehaltes der Säure enthält, und welcher dabei zugleich die Annahme zum Grunde liegt, dass die Oxyde aus 2, 3 u. s. f. Antheilen Sauerstoff mit 1 Antheil ihrer metallischen Grundlage verbunden sind. Zur Berechnung der Verbindungsverhältnisse des Kali hat man z. B. angenommen, dass dasselbe aus 1 Antheil Basis und 1 Antheil Sauerstoff zusammengesetzt sey, woraus sich für das Kali, unter der Voraussetzung, dass 1 Antheil Sauerstoff = 100, die runde Zahl 590 ergiebt. Aber mit demselben Rechte, womit für das Kalium die Zahl 490 angenommen wird, kann z. B. auch die Zahl 1470 gesetzt werden, wenn man aus irgend einem Grunde der Annahme den Vorzug geben wollte, dass das Kali aus 1 Antheil Basis und 3 Antheilen Sauerstoff bestehen soll, und dann würde die Zahl 1770 unter der angenommenen Voraussetzung ein Ausdruck für das Mischungsverhältniss des Kali seyn. Erhöhet man die Zahl, welche das Mischungsverhältniss der Schwefelsäure ausdrückt, ebenfalls um das Dreifache, so erhält man die Zahl 1503, welcher die Annahme zum Grunde liegt, dass 1 Antheil Schwefel, dem man jetzt die Zahl von 603 beilegt, mit 9 Antheilen Sauerstoff verbunden sey. Je nachdem man von dieser oder von jener Voraussetzung ausgeht, würde man für das schwefelsaure Kali die gleich bedeutenden Ausdrücke: $\dot{K}\ddot{S}$, $\dot{K}\ddot{S}^3$ oder $\ddot{K}\mathring{S}$ erhalten, und jede von diesen Bezeichnungen würde, unter der angenommenen Voraussetzung, ein richtiger Ausdruck für das schwefelsaure Kali seyn. Man wird sehr bald der ersten Bezeichnung, wegen ihrer Einfachheit, den Vorzug geben; aber man wird dabei jederzeit eingedenk bleiben müssen, dass die durch diese Bezeichnung ausgedrückte Zusammensetzung des Kali und der Schwefelsäure eine durchaus hypothetische ist, und dass sie *nur allein* das Verhältniss des Sauerstoffs in der Säure und in der Grundlage des schwe-

Digitized by Google

felsauren Kali so angiebt, wie es in der Wirklichkeit vorhanden ist.

Der von der Sättigungscapacität der Schwefelsäure entnommene Grund, dem Verhältnisse von 1 Antheil Schwefel zu 3 Antheilen Sauerstoff vor allen anderen Verhältnissen für die Zusammensetzung dieser Säure den Vorzug zu geben, ist bei der Kieselerde nicht vorhanden. Dieser, insofern man sie als eine Säure betrachtet, kommt eine ungleich grössere Menge von Verbindungsverhältnissen zu, als irgend einer andern bekannten Säure. Wenn man den Resultaten der bis jetzt vorhandenen Analysen von den verschiedenen in der Natur vorkommenden Silicaten vertraut: so sind nicht weniger als 14 Silicate bekannt (Archiv II. 181), bei welchen ein abweichendes Verhältniss zwischen der Säure und der Basis angetroffen wird. Welches von diesen Silicaten für das neutrale zu halten ist, darüber lässt sich aus dem physikalischen und chemischen Verhalten der verschiedenen Silicate nichts bestimmen, und daher kennt man auch nicht die Sättigungscapacität der Kieselerde für ihre neutralen Verbindungen. Weil ausserdem nur eine Oxydationsstufe der Kieselerde bekannt ist, so ist die Annahme: dass die Kieselerde aus 1 Antheil Silicium und 3 Antheilen Sauerstoff bestehen soll, noch viel willkürlicher, als die für die Schwefelsäure gemachte Voraussetzung. Am einfachsten würde es daher seyn, sich darüber zu vereinigen, diejenigen Silicate, bei denen die Kieselerde und die Basen gleiche Quantitäten Sauerstoff enthalten, einfache Silicate, diejenigen bei welchen die Kieselerde doppelt so viel Sauerstoff enthält, Bisilicate, bei denen sie dreimal so viel Sauerstoff enthält als die Basen, Trisilicate u. s. f. zu nennen. Will man sich jedoch für die hypothetische Zusammensetzung der Kieselerde durch irgend einen Grund bestimmen lassen, so würde man denselben aus dem Verhalten der Kieselerde mit dem kohlensauren Kali in der Schmelzhitze hernehmen können. Wenn nämlich die Kieselerde mit einer im Ueberschusse vorhandenen Menge von kohlensaurem Kali geschmolzen wird, so treibt sie so viel Kohlensäure aus, dass das Silicat eben so zusammengesetzt

Digitized by Google

ist als das Carbonat, welches sie zersetzt hat. Die Kieselerde in dem entstandenen Silicat enthält nämlich 2mal so viel Sauerstoff, als das mit ihr verbundene Kali; eben so wie die Kohlensäure in dem zersetzten kohlensauren Kali doppelt so viel Sauerstoff enthielt als die Basis. Das Bisilicat, nämlich dasjenige Silicat, in welchem die Kieselerde 2mal so viel Sauerstoff enthält als die Basis, würde also das neutrale Silicat repräsentiren und man würde dadurch veranlasst werden, für die Kieselerde die Zusammensetzung aus 1 Antheil Silicium und 2 Antheilen Sauerstoff anzunehmen, wenn es überhaupt der Mühe werth wäre, auf solche Bestimmungen einen Werth zu legen, und wenn nicht das einfachste Verhältniss vor allen anderen jederzeit den Vorzug verdiente.

Der Grund, welcher Veranlassung gegeben hat, von dem einfachsten und für die Berechnung und Bezeichnung bequemsten Verhältniss abzugehen, um den in Zahlen ausgedrückten Werth für die Mischungsgewichte der Körper zu erhalten, liegt nicht sowohl in der atomistischen Vorstellungsart von der Zusammensetzung der Körper überhaupt — indem jedes willkürlich gewählte Verhältniss der Körperatome zu einander mit der Vorstellung von Atomen immer noch verträglich bleibt — sondern vielmehr darin, dass man aus den Atomen die äussere Gestalt des Körpers abzuleiten bemüht und daher genöthigt war, die Verhältnisse der Körperantheile so zu wählen, als es dem Bedürfniss angemessen zu seyn schien. Das Atomengewicht wird dadurch ein Ausdruck für das *nach bestimmten Voraussetzungen* berechnete chemische Mischungsgewicht, dessen man sich, bei den Berechnungen der Verbindungsverhältnisse der Körper, eben so gut wie jeder andern Zahlenreihe, nach welcher man die Mischungsgewichte bestimmen möchte, bedienen wird, wenn man auch den Gründen nicht beistimmt, welche zur Wahl der Verhältnisse, aus denen die Zahlenwerthe abgeleitet worden sind, Veranlassung gegeben haben. Mögen die physikalischen und die chemischen Eigenschaften des zusammengesetzten Körpers von denen seiner Bestandtheile noch so sehr abweichen: so muss

Digitized by Google

doch, wenn man die Körper aus Atomen zusammensetzt, immer noch *ein* Kriterium übrig bleiben, woran man sich mit Zuverlässigkeit halten kann, um die Zusammensetzung eines unorganischen Individui aus seinen Bestandtheilen wieder zu erkennen. Dieses Kriterium ist die Form, die äussere Gestalt des Körpers. Auch in ihrer unbegreiflichen Kleinheit muss nämlich den Körperatomen eine bestimmte äussere Gestalt zukommen, und von dieser Gestalt wird die Form des aus gleichartigen oder aus ungleichartigen Atomen zusammengesetzten Körpers abhängig seyn. Umgekehrt wird aber auch von der äussern Gestalt auf die Form der Atome geschlossen werden können, aus welchen er zusammengesetzt ist; so dass es nur darauf ankommt, eine Uebereinstimmung in dem Wesen derjenigen Atome aufzufinden, welche, in ihrer Verbindung mit einander, dieselbe äussere Gestalt des zusammengesetzten Individui hervorbringen. Von der chemischen Beschaffenheit der Atome lässt sich, wie die Erfahrung gezeigt hat, die äussere Gestalt der Körper nicht ableiten; es musste den Atomen daher eine andere Eigenschaft beigelegt werden, durch welche die Form des zusammengesetzten Körpers bedingt wird. Wenn man nun das Bedingende der Formbildung in der *Anzahl der Atome* gefunden zu haben glaubt, dergestalt, dass eine gleiche Anzahl von Atomen dieselbe Gestalt des zusammengesetzten Körpers zur Folge hat: so würde der Einwurf, dass nicht allein die Zusammensetzung der Körper aus Atomen überhaupt, sondern auch die Zahlen aus welchen man die Atome bestehen lässt, nur hypothetische und in der Erfahrung niemals erweisbare Voraussetzungen sind, durchaus unerheblich seyn, sobald es sich zeigen sollte, dass die nach jener Voraussetzung zusammengesetzten Körper wirklich einerlei Form besitzen. Man würde dann nothwendig veranlasst seyn, die Richtigkeit der Hypothese, oder wenigstens die allgemeine Gültigkeit des aufgefundenen Gesetzes, als Naturgesetz, anzuerkennen.

Im Allgemeinen gereicht es indess jener Hypothese schon nicht zur Empfehlung, dass sie einer in der Erfahrung gleichfalls ganz unerweisbaren Hülfshypothese bedurft

Digitized by Google

hat. Die Veränderungen nämlich, die man in den Zahlen, welche das Atomengewicht der Körper bezeichnen, der Hypothese entsprechend, vorgenommen hat, sind nicht zureichend gewesen, die Abweichungen in der Krystallgestalt durch die Anzahl der Atome zu erklären. Man war daher genöthigt, noch eine Verschiedenheit in der Lage und in der Stellung der Atome gegen einander vorauszusetzen, und die äussere Gestalt des Körpers von der *Anzahl und von der wechselseitigen Lage* seiner Atome abhängig zu machen. Weil verschiedene Körper — Schwefelkies, Kohle, Kalkspath — in zwei Krystallformen vorkommen: so glaubte man zu jener Voraussetzung berechtigt zu seyn, ohne zu berücksichtigen, ob es nicht noch einen andern, ungleich wahrscheinlichern Grund für die Verschiedenheit der Krystallgestalt bei den genannten Körpern geben könne, als die unerweisbare Verschiedenartigkeit in der Lage und in der Stellung hypothetisch angenommener Atome. Zwar wird sich durch eine solche Annahme jede Abweichung von der postulirten äussern Gestalt erklären lassen, zugleich wird aber auch dadurch jeder weitern Untersuchung über die Aehnlichkeit der Formen der unorganischen Körper ein willkürliches Ziel gesteckt seyn.

Die Richtigkeit des so eben ausgesprochenen Gesetzes lässt sich nur auf die Weise prüfen, dass man die Krystallform der zusammengesetzten Körper mit der Zahl der Atome vergleicht, in welche man das Mischungsgewicht zertheilt hat. Im Verhältnisse zu der Anzahl der krystallisirten unorganischen Körper kennt man indess bis jetzt nur eine geringe Zahl von Individuen, bei welchen eine solche Prüfung vorgenommen werden kann. Von den weniger zusammengesetzten Verbindungen ist häufig die Krystallform nicht bekannt, so dass man genöthigt ist, an den mehr zusammengesetzten Verbindungen die Uebereinstimmung der vorausgesetzten mit der wirklichen äussern Gestalt aufzusuchen. Bei diesen Verbindungen treten aber, bald durch den verschiedenen Wassergehalt, bald durch verschiedenartige Combinationen der Verbindungsverhältnisse, so häufig Modificationen in der Zusammensetzung ein, dass eine

Digitized by Google

Vergleichung zwischen Mischung und Form gar nicht Statt finden kann. Je geringer jedoch die Anzahl der Körper ist, deren wirkliche mit der durch die angenommene Zusammensetzung bedingte Gestalt verglichen wird, und je einfacher ihre Zusammensetzung, desto mehr wird man zu erwarten berechtigt seyn, das Gesetz bestätigt zu finden, weil die Atomenzahl für diese bestimmten Fälle ganz der Absicht gemäss gewählt worden ist.

Für die einfachen, nämlich für die binären Verbindungen der elementaren Körper, hat man, um die Krystallgestalt von der Zahl der Atome ableiten zu können, sechs Verbindungsverhältnisse eingeführt, nämlich Verbindungen zwischen 1 Doppelatom eines Körpers mit 1 einfachem Körperatom, zwischen zwei einfachen, zwischen 1 Doppelatom und 3 einfachen, zwischen 1 einfachem und 2 einfachen, zwischen 1 Doppelatom und 5 einfachen, und endlich zwischen 1 einfachem Atome des einen mit 3 einfachen des andern Körpers. Es möge $\overset{a}{A}$ ein Doppelatom und a ein einfaches Körperatom bedeuten, und die binäre Verbindung dadurch ausgedrückt werden, dass das eine Atomenzeichen unter das andere gestellt wird.

Von der Verbindung $\overset{a}{A}$ kennt man im krystallisirten Zustande: Eis, Kupferglanz und Kupferoxydul. Jede von diesen Verbindungen gehört einem andern Krystallsystem an; das Eis dem 6gliederigen, der Kupferglanz dem 2 und 2gliederigen, das Kupferoxydul dem regulären.

Von der Verbindung $\overset{a}{a}$ sind im krystallisirten Zustande bekannt: Schwefelsilber, Zinnober, Bleiglanz, Zinkblende, Rauschroth und Calomel. Von diesen Verbindungen gehören Schwefelsilber, Bleiglanz und Blende zum regulären, Zinnober zum 3 und 3gliederigen, Rauschroth zum 2 und 1gliederigen, und Calomel zum 4gliederigen System.

Von der Verbindung $\overset{aaa}{A}$ kennt man im krystallisirten Zustande: Schwefelwismuth, Rauschgelb, Schwefelantimon, Kobaltkies, arsenige Säure, Antimonoxyd, Eisen-

Digitized by Google

oxyd und Thonerde. Von diesen Verbindungen gehören Schwefelwismuth, Rauschgelb, Schwefelantimon und Antimonoxyd zum 2 und 2gliederigen, Eisenoxyd und Thonerde zum 3 und 3gliederigen, Kobaltkies und (wahrscheinlich) arsenige Säure zum regulären System.

Der Verbindung $\overset{aa}{a}$ gehören an: Schwefelkies, Kammkies, Molybdänglanz, Graubraunsteinerz, Speiskobalt, Zinnoxyd, Titanoxyd, Digestivsalz, Kochsalz, Hornsilber, Chlorblei, Sublimat und Flussspath. Von diesen Verbindungen gehören Schwefelkies, Digestivsalz, Kochsalz, Hornsilber, Flussspath und Speiskobalt zum regulären; Kammkies, Graubraunsteinerz (sowohl mit, als ohne Wasser), Sublimat und wahrscheinlich auch Chlorblei zum 2 und 2gliederigen, Zinnoxyd und Titanoxyd zum 4gliederigen, und Molybdänglanz zum 6gliederigen System.

Von der Verbindung $\overset{aaaaa}{A}$ ist kein Individuum im krystallisirten Zustande bekannt; und von der Verbindung $\overset{aaa}{a}$ kennt man mit Zuverlässigkeit im krystallisirten Zustande nur die zum 6gliederigen System gehörende Kieselerde. Die wasserfreie Schwefelsäure soll dem 2 und 1gliederigen Krystallsystem angehören; indess fehlt es darüber an zuverlässigen Bestimmungen.

Derselbe Mangel an Uebereinstimmung zwischen der wirklichen und der durch die Hypothese verlangten Krystallgestalt, wie bei den bekannten binären krystallisirten Verbindungen, zeigt sich auch bei den mehr zusammengesetzten Verbindungen. So gehören z. B. bei der Verbindung $\overset{aa}{a} + \overset{a}{a}$ der Kalkspath, Dolomit, Spatheisenstein und Galmei zum 3 und 3gliederigen, der Arragon, das Weissbleierz, der Witherit und der Strontianit zu dem 2 und 2gliederigen System. Bei der Verbindung $\overset{aaa}{a} + \overset{a}{a}$ sind schwefelsaures Kali, Anhydrit, Schwerspath, Coelestin und Bleivitriol zum 2 und 2gliederigen, Rothbleierz und Wolfram zum 2 und 1gliederigen, Tungstein und Gelbblei-

Digitized by Google

erz aber zum 4gliederigen Systeme zu rechnen. Bei der Verbindung $\overset{aaaaa}{A} + \overset{a}{a}$ gehören salpetersaures Kali und salpetersaures Silberoxyd zum 2 und 2gliederigen, salpetersaures Natron zum 3 und 3gliederigen, salpetersaures Bleioxyd und salpetersaure Baryterde zum regulären System. Dagegen müssen, unter den natürlichen arseniksauren Verbindungen, das Linsenerz, das Olivenerz, Euchroit, Skorodit und Haidingerit zu derselben Abtheilung von Krystallsystemen gebracht werden, indem sie sämmtlich dem 2 und 2gliederigen System angehören, ungeachtet sie eine so abweichende Zusammensetzung haben, dass sich dieselbe durch die Verschiedenheit der äussern Gestalt nothwendig hätte offenbaren sollen. — Von einer Verbindung $\overset{aaa}{a} + \overset{aaa}{a}$, zu welcher man die in regelmässigen Oktaëdern krystallisirte Verbindung der Schwefelsäure mit Chromsäure rechnet, sollte man voraussetzen, dass sie ganz nothwendig dieselbe Gestalt wie die einfache binäre Verbindung $\overset{aaa}{a}$ haben müsse, welches aber nicht der Fall ist, wenn man Kieselerde, Schwefelsäure und Chromsäure aus einer gleichen Anzahl von Atomen zusammengesetzt seyn lässt *).

Weil bei jeder andern Anordnung der Atome eine noch geringere Uebereinstimmung zwischen der Form und der vorausgesetzten Atomenzahl des Körpers Statt finden würde, so ist die Richtigkeit des aufgestellten Gesetzes nicht anzuerkennen. Wenn man ferner, um die Verschiedenheit der Krystallgestalt von der ungleichen Anzahl der das Individuum zusammensetzenden Körperatome abzuleiten, Verbindungen unterscheidet wie $\overset{a}{A}$ und $\overset{aa}{a}$, so ist dazu durchaus kein zureichender Grund vorhanden, weil in beiden Fällen der gemachten Bedingung entsprochen wird, dass zwei Atome des einen, mit einem Atom des andern Körpers vereinigt sind.

*) Kaum bedarf es wohl der Erwähnung, dass dem berühmten Begründer der Lehre vom Isomorphismus der Körper, in ihrer gegenwärtigen Gestalt, ähnliche Widersprüche der Erfahrung

Digitized by Google

Die Uebereinstimmung oder die Verschiedenheit in der äussern Gestalt der unorganischen Individuen muss

---

gegen die Theorie keineswegs entgangen sind, sondern dass er vielmehr bei mehreren Gelegenheiten selbst den Blick darauf hingelenkt hat. „Dass selensaures, schwefelsaures und chromsaures Kali," sagt Herr Professor *Mitscherlich* unter andern in *Poggendorff's* Ann. XVIII. 173., „isomorph sind, hat darin seinen Grund, dass sie aus einer gleichen Anzahl Atomen zusammengesetzt sind. Dass auch schwefelsaures Ammoniak hierher gehört, folgt jedoch nicht allein daraus, dass es die beschriebene Krystallform hat, was für zufällig gehalten werden könnte, sondern es wird besonders dadurch erwiesen, dass das Ammoniak mit 2 Atomen Wasser in schwefelsauren Doppelsalzen, welche die Form der Kalisalze haben, das Kali vertritt; auch bilden selbst andere Säuren isomorphe Salze mit Kali und Ammoniak. Dass das Ammoniak, mit 2 Atomen Wasser, verbunden, mit Kali isomorph ist, oder was dasselbe ist, dass die Form, worin Kali krystallisirt, auch dadurch entstehen kann, dass sich ein Ammoniakkrystall mit zwei Wasserkrystallen zusammenlegt, ist eine Thatsache, die einen neuen Weg für Forschungen eröffnet, der uns weiter führen wird, als die Resultate, die aus der Isomorphie derjenigen Körper hervorgehen, bei denen die Atomenanzahl der einfachen Bestandtheile gleich ist. Solcher Beispiele von isomorphen Körpern (in denen die Atomenanzahl der Elemente nicht gleich ist) giebt es sehr viele. Salpetersaures Natron ist isomorph den kohlensauren Salzen von Kalkerde, Talkerde, Manganoxydul, Eisenoxydul und Zinkoxyd. Dagegen ist salpetersaures Kali isomorph mit den kohlensauren Salzen von Baryterde, Strontianerde und Bleioxyd, und mit dem kohlensauren Kalk im Arragonit, woraus folgen würde, dass sich in dieser Hinsicht salpetersaures Natron zu salpetersaurem Kali verhielte wie Kalkspath zu Arragonit, so dass auch Kali und Natron isomorph seyn würden, wovon man jedoch noch kein Beispiel hat, weder bei künstlichen noch natürlichen Verbindungen, wenn man diejenigen ausnimmt, die zum regulären System gehören. Die grosse Anzahl von Verbindungen, deren Krystallformen zum regulären Systeme gehören, kann man ebenfalls, ungeachtet ihrer verschiedenartigsten Zusammensetzung, zu den Beispielen dieser Klasse von isomorphen Körpern rechnen. Diese Klasse ist von grossem Interesse, weil sie uns der Auflösung eines wichtigen Problems näher führt, nämlich, wie man

Digitized by Google

also nothwendig von einem andern Gesetz als von demjenigen abhängig seyn, welches man in der Zahl und in der Lage von Atomen zu finden geglaubt hat. So wenig sich aber bis jetzt der Grund angeben lässt, wesshalb z. B. *schwefelsaures* Kali und *schwefelsaure* Baryterde zu demselben generischen Krystallsysteme gehören: eben so wenig ist die Ursache bekannt, warum *salpetersaures* Kali und *salpetersaure* Baryterde in der äussern Gestalt so sehr verschieden sind. — Es ist eine sehr merkwürdige Thatsache, dass einige Körper, welche in ihren übrigen physikalischen und in ihren chemischen Eigenschaften kaum eine Uebereinstimmung zeigen, eine sehr grosse Aehnlichkeit in der äussern Gestalt besitzen. Nicht minder merkwürdig ist die Beobachtung, dass sich — vielleicht als Folge dieser Aehnlichkeit — in manchen Fällen auch die äussere Gestalt eines mehrfach zusammengesetzten Körpers nicht bedeutend ändert, wenn statt des einen seiner Bestandtheile ein chemisches Aequivalent, nämlich ein entsprechendes Mischungsgewicht von einem andern Körper, in so fern beide auf einerlei Verbindungsstufe stehen, in die Mischung des zusammengesetzten Körpers eingeht, so dass beide Mischungsgewichte einander, ohne bedeutende Veränderung der Krystallgestalt, ersetzen können. Gewiss ist es eine eben so mühsame als fruchtbringende Arbeit, die Natur der Verbindungen näher zu erforschen, welche, ungeachtet der Verschiedenheit in ihrer Zusammensetzung, doch eine gleiche oder ähnliche äussere Gestalt besitzen. Bei diesen Untersuchungen wird man jedoch nicht allein auszumitteln haben, bei welchen Verbindungen eine Uebereinstimmung in der äussern Gestalt Statt findet, sondern es wird die

aus den Formen zweier Körper die Form der Verbindungen herleiten und berechnen kann, welche sie mit einander bilden.“ Auch in seiner Abhandlung über die Mangansäure und Uebermangansäure berührt derselbe (S. 75 des vorliegenden 5n Bdes von unserm neuen Jahrbuch) ähnliche Verhältnisse. Eben so hat Herr Professor *von Kobell*, in seinem „Beitrag zur Kenntniss isometrischer und homöometrischer Krystallreihen,“ (B. IV. S. 410—418) viele hierher gehörige Thatsachen zusammengestellt. *d. H.*

Digitized by Google

Untersuchung auch darauf zu richten seyn, ob sich die isomorphen Körper — insofern überhaupt eine Verbindungsfähigkeit zwischen ihnen vorhanden ist — in allen Verhältnissen mit Beibehaltung ihrer äussern Gestalt mit einander vereinigen; ferner darauf, *welche* Körper es sind, deren chemische Aepuivalente, bei gleichen Verbindungsverhältnissen, mit einander ausgetauscht werden können, ohne eine wesentliche Aenderung in der äussern Gestalt des zusammengesetzten Körpers hervorzubringen; und endlich darauf, ob ein solcher Austausch unter allen Verbindungsverhältnissen und bei allen specifisch verschiedenen Verbindungen, ohne Aenderung der äussern Gestalt des zusammengesetzten Körpers erfolgen kann.

Seitdem Hr. *J. N. Fuchs* im Jahr 1815 bei Gelegenheit seiner Analyse des Gehlenit (B. XV. der 1sten R. dies. Journ. S. 382) zuerst von vicariirenden Bestandtheilen bei der chemischen Zusammensetzung der Mineralkörper sprach, hat sich unsere Kenntniss von der Substitution eines Körpers durch ein gleiches chemisches Mischungsgewicht eines andern, ohne bedeutende Veränderung der Krystallgestalt der Verbindung, beträchtlich erweitert. Hr. *Fuchs* selbst erklärt sich in einer später (1824) erschienenen Gelegenheitsschrift (*Ueber den gegenseitigen Einfluss der Chemie und Mineralogie*) über den Begriff von vicariirenden Bestandtheilen dahin, „dass er darunter diejenigen Bestandtheile verstehe, durch deren Wechsel die Richtung der Krystallisationskraft nicht geändert wird, die gegen einander ausgetauscht werden können, ohne dass eine wesentliche Veränderung der physischen Beschaffenheit der Körper bewirkt wird, und die sich in dieser Hinsicht indifferent verhalten;“ und von solchen Körpern, deren Mischung blos in Hinsicht vicariirender Bestandtheile verschieden ist, sagt er, „dass sie von gleichmässiger chemischer Constitution seyen.“ Im Jahr 1815 erregte diese Ansicht kaum einige Aufmerksamkeit; einige Jahr später ward sie mit einem so allgemeinen Beifall aufgenommen, dass man ihre Richtigkeit in einem ungleich grössern Umfange, als ihr zukommt, anerkennt. Hr. *Fuchs* glaubte damals noch, das

Digitized by Google

Eisenoxyd für einen vicariirenden Bestandtheil der Kalkerde in der Zusammensetzung des Gehlenit ansehen zu können; jetzt weiss man mit ziemlicher Gewissheit, dass diese Voraussetzung nicht richtig war, sondern dass das Eisenoxyd, in der Verbindung wie es im Gehlenit vorkommt, vielmehr ein vicariirender Bestandtheil der Thonerde seyn muss. Ueberhaupt aber sind uns — Dank sey es den mühsamen Forschungen der Chemiker, die diesem wichtigen Gegenstand ihre besondere Aufmerksamkeit gewidmet haben — schon viele Körper mit Zuverlässigkeit bekannt, deren chemische Aequivalente gegen einander ausgetauscht werden können, ohne dass sich das generische Krystallsystem ändert, dem der zusammengesetzte Körper angehört. Aber wir wissen noch nicht, in welcher Ausdehnung ein solcher Austausch statthaft, und auf welche Verbindungen und Verbindungsverhältnisse derselbe wahrscheinlich nur beschränkt seyn wird. Das Eisenoxyd, das grüne Chromoxyd, die Thonerde, bringen in ihren Verbindungen mit Schwefelsäure und schwefelsaurem Kali, in bestimmten Verhältnissen der Mischung, Körper von durchaus gleicher Krystallgestalt hervor. Kalkerde, Bittererde, Zinkoxyd, Eisenoxydul, zeigen in ihrer Verbindung mit Kohlensäure eine so grosse Uebereinstimmung in der Krystallform, dass sich die chemischen Aequivalente des einen oder des andern Körpers gegen einander austauschen können, ohne einen andern Einfluss auf die Krystallform, als eine nicht bedeutende Verschiedenheit in der Grösse der Winkel auszuüben. In ähnlicher Art ist bei vielen bereits untersuchten Verbindungen ein Austausch der Arseniksäure mit Phosphorsäure, der Chromsäure mit Schwefelsäure, der Schwefelsäure mit Selensäure statthaft und auf das überzeugendste nachgewiesen worden. Auch die Verbindungen der Metalle mit Schwefel bieten Beispiele von wenig abweichenden Krystallformen bei einem Austausch des einen Metalles gegen ein gleiches chemisches Aequivalent des andern dar.

Man sollte glauben, dass die grosse Menge von Silicaten ganz besonders eine günstige Gelegenheit geben wer-

Digitized by Google

de, Vergleichungen über das Verhalten der vicariirenden Bestandtheile anzustellen. Eine solche Vergleichung ist aber nur bei zusammengesetzten Körpern zulässig, die sich auf einer und derselben Stufe des Verbindungsverhältnisses befinden. Weil sich nun die Kieselerde vor allen anderen Säuren gerade dadurch auszeichnet, dass sie mit den oxydirten Körpern Verbindungen bildet, deren Sättigungsstufen auf die mannigfachste Weise verschieden sind, so wird die Vergleichung dadurch auf eine geringere Anzahl von Fällen beschränkt. Allein auch bei diesen wenigen Fällen wird keine Uebereinstimmung der äussern Gestalt des Silicates mit derjenigen angetroffen, welche zu erwarten gewesen wäre, wenn der Austausch der Basen, welcher in gewissen Fällen keine, oder eine unwesentliche Aenderung der Krystallform herbeiführt, ganz allgemein und unter allen Umständen einen solchen Erfolg bewirkte. Die Krystallform der Silicate bestätigt nicht die allgemeine Gültigkeit dieser Annahme; sie zeigt vielmehr, dass der Austausch der Basen mit Beibehaltung der äussern Gestalt des Körpers, nur auf bestimmte Fälle beschränkt, und dass das Gesetz, nach welchem ein solcher Austausch Statt findet, bei den Silicaten eben so wenig als bei den anderen Verbindungen bekannt ist, bei denen die Säure oder die Base, durch das chemische Mischungsgewicht einer andern Säure, oder einer andern Base, ohne Aenderung der Krystallgestalt, vertreten werden kann.

Diejenigen Körper, von denen man voraussetzt, dass sie sich in allen ihren Verbindungen unter einander, bei gleichen Mischungsgewichten, gegenseitig ersetzen oder vertreten können, ohne dass die äussere Gestalt der Verbindung dadurch wesentlich geändert wird, hat man *isomorphe* Körper genannt. Durch diese Benennung wird den Körpern im voraus eine Eigenschaft beigelegt, von welcher wir nicht wissen, in welchem Umfange und unter welchen Umständen sie ihnen zukommt. Man sollte den Namen: „isomorph," daher nur auf den wirklichen Erfolg der Erscheinung beschränken, ohne ihn auf den noch unbekannten Grund derselben zu übertragen, weil der Name unter

Digitized by Google

der letzten Voraussetzung häufig im Widerspruche steht mit dem Begriffe, welchen er ausdrückt. So sind z. B. die Verbindungen des Kali und des Natron mit Chlor wirklich isomorph; wenn man aber aus diesem Erfolge den Schluss zieht, dass das Kali und das Natron, bei gleichem Mischungsverhältniss, auch jederzeit isomorphe Verbindungen mit anderen Körpern hervorbringen, und wenn man sie desshalb isomorphe Körper genannt hat: so legt man ihnen eine Eigenschaft bei, die ihnen z. B. in der Verbindung mit Salpetersäure, und wahrscheinlich in vielen anderen Verbindungen, gar nicht zukommt. Durch die unrichtige Anwendung des Namen wird man also häufig genöthigt seyn, Körper isomorph zu nennen, die nicht isomorph sind, oder welche nur in einzelnen Fällen mit einem dritten Körper isomorphe Verbindungen darstellen. Der Name: „vicariirender, stellvertretender oder ersetzender Bestandtheil," bezeichnet dagegen ganz richtig die Eigenschaft eines Körpers, in einer zusammengesetzten Verbindung die Stelle eines andern, ohne wesentliche Veränderung der äussern Gestalt des zusammengesetzten Körpers, einzunehmen, obgleich ein kürzerer, passender Name zur Bezeichnung dieser Eigenschaft der Körper wohl zu wünschen wäre. Nach den jetzt häufig angenommenen Begriffen von Isomorphie und von isomorphen Körpern, bezeichnet aber der Name: „isomorph" nicht diejenigen Körper, welche es wirklich sind, sondern vielmehr diejenigen, welche es der Theorie nach seyn sollten, und von denen man voraussetzt, dass gleiche chemische Aequivalente von ihnen, unter allen Umständen, bei einem und demselben Verbindungsverhältnisse, mit einander ausgetauscht werden können, ohne dass dadurch die äussere Gestalt des Körpers verändert wird. Zu solchen isomorphen Körpern gehören alle die isomorphen, oder auch nicht isomorphen, Körper, welche man sich aus einer gleichen Anzahl und aus einer gleichförmigen Lage und Stellung der Atome zusammengesetzt denkt, und von welchen die im krystallisirten Zustande bekannten Verbindungen vorhin schon genannt worden sind.

Digitized by Google

Legt man aber diesen Begriff von Isomorphie bei der Musterung der Silicate ebenfalls zum Grunde: so findet man auch bei diesen Verbindungen isomorphe Körper, die es der Theorie nach nicht seyn sollten, und wieder andere, welche isomorph seyn müssten, es aber in der Wirklichkeit nicht sind.

Der Vesuvian und der Zirkon gehören beide zu den einfachen Silicaten und zugleich zu demselben generischen Krystallsystem, allein die Basen sind nicht isomorph.

Vesuvian und Granat sind beide einfache Silicate, gehören aber zu verschiedenen Krystallsystemen, obgleich die Basen isomorph sind.

Chrysolith und Lievrit sind beide einfache Silicate mit isomorphen Basen, auch gehören beide zwar zum 2 und 2gliederigen Krystallsystem; allein bei dieser generischen Uebereinstimmung zeigen sie specifisch, d. h. in den Winkeln, eine sehr grosse Verschiedenheit.

Die Basis des Kieselzinkerzes ist mit den Basen des Chrysoliths und des Lievrits isomorph, und alle sind mit der Kieselerde zu einem einfachen Silicate verbunden. Das Kieselzinkerz sollte daher dem 2 und 2gliederigen Systeme nicht angehören, weil es sich durch seinen Wassergehalt in der Zusammensetzung wesentlich vom Chrysolith und Lievrit unterscheidet.

Unter den Bisilicaten zeigt sich zwischen dem Augit und dem Tafelspath, so wie zwischen dem Augit und dem Hypersthen — alle drei Fossilien sind Bisilicate mit isomorphen Basen — eine ähnliche Verschiedenheit, wie vorhin zwischen dem Chrysolith und dem Lievrit angegeben ward.

Die Uebereinstimmung, welche der Spodumen in seiner krystallinischen Structur mit dem Augit zeigt, entspricht durchaus nicht dem Verhältnisse, in welchem bei beiden Mineralien die Kieselerde zu den Basen steht.

Leucit, Analcim und Kuboïcit sind Bisilicate mit isomorphen Basen, aber durch den Wassergehalt in der Zusammensetzung verschieden. Die 6 Mischungsgewichte Wasser im Analcim ändern die reguläre Krystallgestalt des

Digitized by Google

wasserfreien Leucit nicht ab, wogegen der Kuboïcit, welcher 18 M. G. Wasser enthält, zum rhomboëdrischen Systeme gehört.

Epidot, Augit, Hornblende, Feldspath, Achmit, Euklas gehören zum 2 und 1gliederigen Krystallsystem — Chrysolith, Staurolith, Stilbit, Mesotyp zum 2 und 2gliederigen — Anorthit, Cyanit, Albit, Petalit, Labrador zum 1 und 1gliederigen, obgleich in jeder dieser Gruppen sehr verschiedene Verbindungsverhältnisse zwischen der Kieselerde und den Basen Statt finden.

Feldspath und Albit sind Trisilicate mit isomorpher Zusammensetzung, aber in der Krystallgestalt ganz verschieden.

Gehlenit, Skapolith, Apophyllit, Vesuvian und Hyacinth gehören zum 4gliederigen Systeme, weichen aber in der Zusammensetzung durchaus von einander ab.

Sodalit und Skapolith haben eine völlig gleiche Zusammensetzung, aber der Sodalit gehört zum regulären und der Skapolith zum 4gliederigen System.

Diese Beispiele beweisen, dass auch bei den Silicaten der Austausch der sogenannten isomorphen Basen, ohne Aenderung der Krystallgestalt, nur auf bestimmte Fälle beschränkt ist, und dass die Zulässigkeit eines solchen Austausches keineswegs in der ausgesprochenen Allgemeinheit bestätigt wird. Um so merkwürdiger sind aber diejenigen Fälle, wo eine Base die Stelle der andern, ohne wesentliche Formänderung des Silicates, vertreten kann. Ein solches Beispiel bietet besonders der Granat dar, bei dessen Zusammensetzung der, auch bei anderen zusammengesetzten Verbindungen schon aufgefundene, merkwürdige Umstand eintritt, dass unter den Basen selbst ein bestimmtes Verhältniss in der Art Statt findet, dass die Basen 2 Gruppen oder 2 Reihen bilden, von welchen in einer jeden Reihe eine Basis gegen ein entsprechendes chemisches Aequivalent einer andern, ohne Aenderung der Krystallgestalt, ausgetauscht werden kann. Bei dem Granate stehen diese beiden Reihen in einem solchen Verhältnisse zu einander, dass der Sauerstoffgehalt der einen Gruppe eben so gross ist, als der

Digitized by Google

der andern, und der Sauerstoffgehalt beider Gruppen ziemlich genau so gross, als der Sauerstoffgehalt der Kieselerde, welche mit den Basen verbunden ist. Bei anderen Silicaten hat man dagegen ein anderes Verhältniss des Sauerstoffgehaltes für die beiden Reihen, unter sich sowohl, als auch des Sauerstoffgehaltes der beiden Basenreihen zu dem der Kieselerde, aufgefunden. Die eine Gruppe von diesen Basen wird bei dem Granat entweder durch Thonerde oder durch Eisenoxyd, die zweite Gruppe entweder durch Kalkerde, durch Bittererde oder durch Eisenoxydul repräsentirt: so dass die Mischungsgewichte der Basen für jede Gruppe in einem, wie es scheint, ganz unbestimmten Verhältniss, ohne Aenderung der Krystallgestalt veränderlich seyn können, wogegen aber das Verhältniss des Sauerstoffgehaltes für jede von den beiden Gruppen immer fest und unabänderlich bleibt.

Zwar gehört der Granat gerade zu den Fossilien, von welchen viele und zuverlässige chemische Analysen vorhanden sind; weil man aber hin und wieder über den Oxydationszustand des Eisens noch zweifelhaft war: so habe ich bei der Analyse der von mir untersuchten acht Granate meine Aufmerksamkeit vorzüglich auf den Oxydationszustand des Eisens gerichtet. Enthält ein Fossil Eisenoxydul, so wird der Oxydationszustand des Eisens durch das Aufschliessen mit Alkali verändert. In Säuren lassen sich die mehrsten Granate nicht auflösen. Es blieb daher nichts übrig, als das höchst fein geschlämmte Steinpulver mehrere Tage lang in einem enghalsigen Kolben mit einem grossen Uebermass von Salzsäure zu digeriren, dadurch eine theilweise Auflösung des Fossils zu bewirken, die überflüssige Säure mit Aetzammoniak abzustumpfen, und die Flüssigkeit mit weissem und mit rothem Cyaneisenkalium auf den Oxydationszustand des darin befindlichen Eisens zu untersuchen. Die Granate, welche Eisenoxyd enthalten, geben mit dem rothen Cyaneisenkalium keine Spur von blauer Färbung. Dagegen zeigen die Granate mit Eisenoxydul zwar eine schwache blaue Färbung, wenn die Auflösung mit weissem Cyaneisenkalium versetzt wird; allein diese

Digitized by Google

Färbung ist nur die Folge von mechanischen Beimengungen, von welchen viele Granate, auch wenn man sie in der vollkommensten Krystallgestalt anwendet, nicht frei zu erhalten sind. Desshalb verrathen auch nur die ersten sauren Aufgüsse einen geringen Gehalt von Eisenoxyd, und die folgenden sind davon durchaus frei. Die häufigen fremdartigen Beimengungen, von welchen die Krystalle bei aller Sorgfalt nicht zu befreien sind, mögen auch die Ursache seyn, wesshalb die Resultate der hier folgenden Analysen*) nicht immer eine völlige Uebereinstimmung zwischen dem Sauerstoffgehalte der Kieselerde und der Basen ergeben.

1) Licht röthlich gelber, durchscheinender Granat. Graubündtner Seite des Gotthards gegen Disentis. Specifisches Gew. 3,5146 — 3,5335.

*) Der Gang der Analyse war folgender: Das durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali aufgeschlossene geschlämmte Steinpulver ward mit Salzsäure übergossen, in welcher die Auflösung vollständig erfolgte. Die Flüssigkeit ward, in einem Platingefässe, bis zur staubigen Trockniss und bis keine Salzsäure mehr entwich, abgedampft. Der Rückstand ward mit Salzsäure angefeuchtet und dann mit Wasser übergossen, um die Kieselerde abzuscheiden, welche sich nach dem Glühen vollständig in Aetzkali auflösen muss. Die saure Flüssigkeit ward mit Aetzammoniak neutralisirt, um Thonerde, Eisenoxyd, etwas Manganoxydul und etwas Bittererde niederzuschlagen, worauf die Kalkerde als oxalsaure Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak gefällt ward. Der wohl ausgesüsste Niederschlag von Eisenoxyd, Thonerde u. s. f. ward auf dem Filter selbst wieder in verdünnter Salzsäure aufgelöst, und die stark angesäuerte Auflösung alsdann sehr vorsichtig durch kohlensaures Ammoniak zersetzt, wodurch Eisenoxyd und Thonerde erhalten wurden, die geglüht, gewogen, dann wieder in Salzsäure aufgelöst, von dem geringen Rückhalt an Kieselerde dadurch befreit und auf gewöhnliche Weise durch Aetzkali geschieden wurden. Die sämmtlichen Aussüsswasser wurden mit den Aussüsswassern von der oxalsauren Kalkerde zusammen gegossen, concentrirt, dann in der Siedhitze durch kohlensaures Kali zerlegt und der Niederschlag gesammelt, geglüht, gewogen, abermals in einen Kolben in Salzsäure aufgelöst, um den Rückstand an Kieselerde zu erhalten, worauf die Trennung des Mangans von der Bittererde durch Schwefelammoniak erfolgte.

Digitized by Google

		Sauerstoffgehalt.	
37,82	Kieselerde . . .	. .	19,6437
19,70	Thonerde . . .	9,200688	
5,95	Eisenoxyd . . .	1,824270	
31,35	Kalkerde .	8,80308	11,024958
4,15	Bittererde .	1,60605	
0,15	Manganoxydul .	0,03300	
99,12		10,44213	

2) Grünlich brauner, undurchsichtiger Granat vom Teufelsstein bei Schwarzenberg in Sachsen. Spec. Gew. 3,7891.

36,85	Kieselerde . . .	. .	. .	19,1399
4,05	Thonerde . . .	. .	1,891512	
25,35	Eisenoxyd . . .	. .	7,772810	
32,32	Kalkerde . .	9,075456	9,663822	
0,95	Manganoxydul .	0,209000		
99,52		9,284456		

3) Melanit von Frascati. Spec. Gew. 3,7426 — 3,7485.

34,60	Kieselerde . . .	. .	. .	17,9712
4,55	Thonerde . . .	. .	2,12500	
28,15	Eisenoxyd . . .	. .	8,63079	
31,80	Kalkerde . .	8,92944	10,75579	
0,65	Bittererde . .	0,25155		
99,75		9,18099		

4) Lichtgrüner Grossular vom Wiluifluss. Specifisches Gew. 3,4280; 3,6225 und 3,62285.

38,25	Kieselerde . . .	. .	. .	19,867
19,35	Thonerde . . .	. .	9,037224	
7,33	Eisenoxyd . . .	. .	2,247378	
31,75	Kalkerde . .	8,9154	11,284602	
2,40	Bittererde . .	0,9288		
0,50	Manganoxydul .	0,1100		
99,58		9,9542		

5) Licht bräunlich rother Granat vom Gottshausberge in Schlesien. Spec. Gew. 3,5159; 3,5318; 3,5823 und 3,6072.

Digitized by Google

		Sauerstoffgehalt.		
36,55	Kieselerde	. .		18,984
18,75	Thonerde	8,756250		
6,61	Eisenoxyd	2,639826		
31,44	Kalkerde . .	8,828852	11,396076	
4,20	Bittererde . .	1,625400		
1,70	Manganoxydul .	0,374000		
99,25		10,827752		

6) Rother undurchsichtiger edler Granat in Glimmerschiefer, aus dem Zillerthal in Tyrol. Spec. Gew. 3,9876 — 4,0232.

39,62	Kieselerde	. .		20,5756
19,30	Thonerde	9,013872		
34,05	Eisenoxydul .	7,749780		
3,23	Kalkerde . .	0,921024		
0,85	Manganoxydul .	0,187000		
2,00	Bittererde . .	0,774000		
99,10		9,631804		

7) Lichtrother edler Granat von Ohlapian in Ungarn. Spec. Gew. 3,9752.

37,15	Kieselerde	. .		19,2957
18,08	Thonerde	8,444083		
31,30	Eisenoxydul .	7,123880		
0,36	Kalkerde . .	0,101088		
0,30	Manganoxydul .	0,066000		
2,15	Bittererde . .	0,822050		
99,34		8,123018		

8) Rother edler Granat aus Grönland. Spec. Gew. 3,9284 — 3,9860.

39,35	Kieselerde	. .		20,696
20,60	Thonerde	9,621024		
24,85	Eisenoxydul .	5,655360		
3,51	Kalkerde . .	0,985608		
0,46	Manganoxydul .	0,099000		
9,93	Bittererde . .	3,842910		
99,19		10,583378		

Die Resultate dieser Analysen bestätigen also ebenfalls, dass Thonerde und Eisenoxyd auf der einen, und Kalkerde, Bittererde und Eisenoxydul auf der andern Seite, in der Zusammensetzung der Granate sich wechselseitig, ohne Einfluss auf die Krystallgestalt, vertreten kön-

Digitized by Google

nen. Dagegen ist es aber schon längst bekannt, dass derjenige Granat, bei welchem die eine Reihe der Basen vorzugsweise durch Thonerde, und die andere Reihe vorzugsweise durch Kalkerde repräsentirt wird, in seiner chemischen Zusammensetzung mit der des Vesuvians, vollkommen übereinstimmt, obgleich beide Fossilien zu ganz verschiedenen Krystallsystemen gehören. Indem daher die Zusammensetzungen des Granats und des Vesuvians als ein Beweis für die Richtigkeit der Ansicht dienen, dass Thonerde und Eisenoxyd, so wie Kalkerde und Eisenoxydul u. s. f. ohne Aenderung der Krystallgestalt gegen einander ausgetauscht werden können, zeigen sie auch zugleich, dass ein solcher Austausch nur auf besondere Fälle beschränkt seyn kann, dass er nicht als allgemein geltend angenommen werden darf, und dass das Bedingende zur äussern Gestaltung des zusammengesetzten Körpers, weder in dem Sauerstoffverhältniss in den beiden Basenreihen, noch in dem Verhältnisse des Sauerstoffs in den Basen zu dem in der Kieselerde gesucht werden darf, sondern dass die Bedingung, von welcher die äussere Form des Körpers abhängig ist, einem Gesetz unterworfen seyn muss, *welches mit den Mischungsverhältnissen der Bestandtheile des zusammengesetzten Körpers gar nicht in einem unmittelbaren Zusammenhange steht.* Wenn aber die Vergleichung der durch die Analyse aufgefundenen Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers mit seiner äussern Gestalt zu einem solchen Resultate führt: welche Vorstellung wird man sich dann noch von dem Einflusse machen können, den die Atome und die Atomengewichte auf die Gestalt des Körpers ausüben sollen?

Die Resultate, welche mir die Analyse von vier Vesuvianen gegeben hat, sind folgende:

1) Egeran, von Haselau bei Eger. Spec. Gewicht 3,3783 — 3,3820.

Digitized by Google

			Sauerstoffgehalt.	
39,70	Kieselerde		. .	20,63018
18,95	Thonerde		8,850408	
2,90	Eisenoxyd		0,889140	
34,88	Kalkerde . .	9,597744	9,739548	
0,96	Manganoxydul .	0,211200		
2,10	Natron . .	0,537180		
99,49		10,346124		

2) Lichtbrauner, durchscheinender Vesuvian, aus dem Saaser Thal. Spec. Gew. 3,3895.

38,40	Kieselerde		. .	19,94496
18,05	Thonerde		8,430072	
3,10	Eisenoxyd		0,950460	
36,72	Kalkerde . .	10,310976	9,380532	
1,50	Bittererde . .	0,580500		
0,65	Manganoxydul .	0,143000		
0,90	Natron . .	0,230220		
99,32		11,264696		

3) Haarbrauner Vesuvian, vom Vesuv. Spec. Gew. 3,3123—3,3795.

37,50	Kieselerde		. .	19,4775
18,50	Thonerde		8,639500	
6,25	Eisenoxyd		1,916250	
33,71	Kalkerde . .	9,465768	10,555750	
3,10	Bittererde . .	1,199700		
0,10	Manganoxydul .	0,022000		
99,16		10,687468		

4) Grüner, durchsichtiger Vesuvian von Piemont. Spec. Gew. 3,3728—3,3905.

39,25	Kieselerde		. .	20,38645
18,10	Thonerde		8,45270	
4,30	Eisenoxyd		1,31838	
33,85	Kieselerde . .	9,50508	9,77108	
2,70	Bittererde . .	1,04490		
0,75	Manganoxydul .	0,16500		
98,95		10,71498		

Bei der Vergleichung der durch die Analysen ermittelten Bestandtheile des Vesuvians mit denen der Kalkgranate ergiebt sich eine so grosse Uebereinstimmung, dass sie zwischen den Granaten und den Vesuvianen unter sich

Digitized by Google

kaum grösser seyn kann. Aber bis jetzt ist noch kein Vesuvian angetroffen, dessen Zusammensetzung mit der des Eisenoxydul-Granat oder des edlen Granat übereinstimmte. Und in der That findet zwischen dem gemeinen und dem edlen Granat in dem physikalischen und chemischen Verhalten eine ungleich grössere Verschiedenheit Statt, als zwischen dem gemeinen Granat und dem Vesuvian. Das spec. Gew., die Härte, der Glanz, das Verhalten gegen Säuren und Alkalien in der gewöhnlichen und in erhöhter Temperatur, unterscheiden den gemeinen Granat sehr wesentlich von dem edlen; zwischen dem gemeinen Granat und dem Vesuvian sind diese Unterschiede ungleich weniger auffallend. Es lässt sich also der Einfluss nicht verkennen, welchen die eigenthümliche Natur der Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers auf das Wesen des letztern ausübt; aber davon sehr verschieden ist der Einfluss, welchen man in den Mischungsverhältnissen der Bestandtheile auf die Gestalt und auf die ganze Natur des zusammengesetzten Körpers gefunden zu haben glaubt.

Das spec. Gew. des Vesuvian kommt dem des Thon-Kalk-Granat ziemlich nahe, denn der schöne dunkelgrüne Vesuvian aus Sibirien hat ein spec. Gew. von 3,4086. Der Grossular, welcher in der Zusammensetzung mit dem Vesuvian übereinstimmt, überschreitet schwerlich das Gewicht von 3,63. Diese Differenz im spec. Gew. von 0,222 ist gleichwohl noch immer sehr ansehnlich, und deutet auf ganz verschiedene Verdichtungsverhältnisse derselben Körper, aus welchen man sich den Vesuvian und den Grossular zusammengesetzt vorstellen kann. Nun hat Herr *G. Magnus* kürzlich die schöne Beobachtung gemacht, dass sich, durch das Schmelzen zu einer glasartigen Masse, das spec. Gew. des Vesuvian sowohl, als das des Grossular bis 2,95 vermindert, oder dass beide Fossilien im geschmolzenen Zustand ein ganz gleiches spec. Gew. besitzen. Dieses merkwürdige Verhalten, bei ganz gleich bleibender Mischung, zeigt offenbar eine physikalische Differenz zwischen dem Granat und dem Vesuvian in ihrem krystallisirten Zustand an,

Digitized by Google

welche aufgehoben wird, wenn beide Fossilien zu einem Glase geschmolzen werden. Aehnlich verhalten sich die Schlacken und Gläser, wenn das Erstarren durch höchst langsames Sinken der Temperatur verzögert, oder wenn die durch schnelles Erstarren schon gebildete glasartige Substanz, in einer die Schmelzhitze der Schlacke nicht erreichenden Temperatur lange glühend erhalten wird. Der Schwefel, welcher in den reinsten Krystallen, wie sie in der Natur vorkommen, ein spec. Gew. von 2,05001 besitzt, vermindert sein Gewicht durch das Schmelzen ohne Luftzutritt bis 1,9889; und vielleicht würde diese Abnahme des spec. Gew. noch grösser gefunden werden, wenn es möglich wäre, das Krystallisiren des erkaltenden Schwefels durch plötzliches Erstarren ganz vollständig zu verhindern. Das Chlorblei, so wie es aus der wässerigen Auflösung des salpetersauren Bleioxydes durch Salzsäure niedergeschlagen wird, besitzt ein spec. Gew. von 5,8022; bei abgehaltenem Luftzutritt zu einer glasartigen Masse geschmolzen, vermindert sich das Gewicht bis 5,6824. Dem nicht geschmolzenen Chlorsilber kommt ein spec. Gew. von 5,5010, dem geschmolzenen aber das von 5,4582 zu. Die krystallinische arsenige Säure hat ein spec. Gew. von 3,7202, die zu einem Glase geschmolzene von 3,7026. Alle diese und ähnliche Erfolge, die man bei näherer Untersuchung gewiss in grosser Anzahl auffinden wird, beweisen, dass nach den verschiedenen Umständen, unter welchen ein Körper gebildet wird, eine Differenz in seinem physikalischen Verhalten, bei gleich bleibender Mischung, eintritt, welche von der Lage und Stellung seiner Atome abzuleiten, schon darum ein vergebliches Bemühen seyn würde, weil daraus die Verschiedenheit des spec. Gewichts gar nicht erklärt werden kann.

Eine weitere Ausführung über den wahrscheinlichen Zusammenhang der äussern Gestalt mit dem spec. Gewichte der zusammengesetzten Körper, habe ich in einer besondern Abhandlung zu geben versucht, welche in den Abhandlungen der physikalischen Klasse der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin aus dem Jahre 1831 aufgenommen worden ist *).

*) Folgt im nächsten Heft.

Digitized by Google

Notizen.

1. *Ueber Berlinerblau**).

*Gay-Lussac***) und *Berzelius****) haben neuerdings Versuche über das Berlinerblau bekannt gemacht, von denen wir im Nachfolgenden auszugsweise eine Zusammenstellung liefern wollen. *Gay-Lussac's* Versuche, deren Resultate ihn zu dem Schlusse führten, dass das reinste Berlinerblau noch Kaliumeisencyanür enthalte, und dass es mit Hülfe der Wärme vom Wasser vollständig zersetzt werde, indem das Eisen Sauerstoff und das Cyan Wasserstoff aus dem letztern aufnehme, waren im Wesentlichen folgende:

Berlinerblau, erhalten durch Fällung von Eisenchlorid mit Kaliumeisencyanür, wurde sehr oft mit kaltem Wasser gewaschen; dennoch war das letzte Auswaschwasser gelb, und schlug Eisenchloridlösung blau nieder. Als nun die Waschungen mit heissem Wasser fortgesetzt wurden, lief dieses noch mehr gefärbt durch; zur Trockne verdunstet, hinterliess es einen Rückstand, der sich im Wasser wieder löste, und mit Eisenchlorid einen reichlichen blauen Niederschlag gab. Nach einigen Waschungen nahm das Berlinerblau eine schmutzige und endlich eine rothbraune Farbe an. Nun wurde das Eisenchlorid nicht mehr von dem Wasser gefällt. Der Rückstand war in der That nichts anders als reines Eisenoxyd; es erlitt beim Glühen keine Verände-

*) Zusammengestellt von *Ad. Duflos*.

**) *Ann. de Ch. et de Ph.* XXXXVI. S. 73 ff.

***) *Poggendorff's* Ann. XXV. S. 385 ff.

Digitized by Google

rung und man konnte darin auch nicht die geringste Spur von Alkali bemerken. Das Berlinerblau dagegen gab nach dem Glühen beständig Kali, so lange es das Waschwasser färbte, was erst nach seiner völligen Zerstörung aufhörte. Man bemerkt, dass sich während dieser Umwandlung Blausäure entwickelt.

Eisenchlorid wurde in einen Ueberschuss von gelöstem Kaliumeisencyanür gegossen, und, nachdem der Niederschlag sehr oft mit kaltem Wasser gewaschen worden war, wurde die Flüssigkeit untersucht. Sie war bläulichgrün gefärbt, wurde aber bei Erwärmung gelb und liess Eisenoxyd fallen. Sie vermochte sogar eine sehr ansehnliche Menge des Berlinerblau's, von dem sie abfiltrirt worden, zu zersetzen und in reines Oxyd zu verwandeln.

Es wurde ein anderes Berlinerblau durch Eingiessen von Kaliumeisencyanür in einen grossen Ueberschuss von Eisenchlorid bereitet. Nach vielmaligem Auswaschen war die Flüssigkeit bläulichgrün gefärbt, wie zuvor, und zeigte auch genau dieselben Eigenschaften.

Diese Versuche, sagt *Gay-Lussac*, setzen es ausser Zweifel, dass das Berlinerblau, mag es mit einem Ueberschusse von Kaliumeisencyanür, oder von Eisenchlorid, bereitet werden, beständig Kaliumeisencyanür zurückhält und dieses beim Auswaschen an das Wasser abtritt. Zugleich löst Wasser Berlinerblau; allein durch die Wirkung der Wärme zersetzt sich letzteres und bildet wieder, unter Fällung von Eisenoxyd, Kaliumeisencyanür. Diess setzt aber voraus, dass das Waschwasser alkalisch sey.

Die Menge Kalium, welche dieser Annahme zu Folge als Cyanür im Berlinerblau vorhanden ist, scheint sehr verschieden zu seyn, je nach der Zahl von Waschungen, welche man mit ihm vornimmt, und je nach der Bereitungsart. So gaben 100 Theile eines Berlinerblau's, welches aus Kaliumeisencyanür und einem Ueberschusse von Eisenchlorid bereitet war, nach dem Glühen 1,442 Kali oder 2,004 Cyankalium; 100 Theile eines mit Ueberschuss an Kaliumeisencyanür bereiteten Berlinerblau's lieferten dagegen 8,654 Cyankalium.

Digitized by Google

Berlinerblau, welches aus Eisenchlorür und Kaliumeisencyanür bereitet worden, scheint identisch zu seyn mit den vorhergehenden Arten. Es giebt Kali beim Glühen, und das Anfangs bläulichgrün gefärbte Waschwasser wird in der Wärme gelb und lässt Eisenoxyd fallen; es reagirt alkalisch und vermag eine neue Menge Berlinerblau zu zersetzen.

Berlinerblau, bereitet aus Kaliumeisencyanür und schwefelsaurem Eisenoxydul in sehr geringem Ueberschuss, verhält sich anders. So lang es wenig gefärbt war, enthielt das Waschwasser kaum Spuren von Kaliumeisencyanür; es liess beim Sieden kein Eisenoxyd fallen, und zersetzte nicht die geringste Menge von Berlinerblau. Nachdem aber das Berlinerblau, durch Austrocknen auf Tellern an der Luft, eine sehr intensive Farbe erlangt hatte, so färbte sich das Wasser, mit dem es nun gewaschen wurde, bläulichgrün und zeigte alkalische Reaction. Durch Erwärmung wurde es gelb, liess Eisenoxyd fallen und zersetzte Berlinerblau. Es giebt alsdann mit Eisenchlorid einen sehr reichlichen blauen Niederschlag. In diesem Berlinerblau findet man 16 p. C. Cyankalium.

Behandelt man Kaliumeisencyanür mit Schwefelsäure (verdünnter), so entwickelt sich, wie bekannt, viel Blausäure, und es scheidet sich ein weisses Pulver ab, welches einen langem Sieden mit Schwefelsäure wiedersteht. Nach vielmaligem Waschen mit gekochtem Wasser wurde eine Portion desselben auf einem Teller an die freie Luft gesetzt. Die Masse trocknete ein, und nahm dabei eine schmutzigblaue, nur wenig dunkele Farbe an. Eine andere Portion, die, mit verdünnter Schwefelsäure etwas benetzt, der Luft war ausgesetzt worden, wurde sehr schnell blau; die freie Säure verschwand vollständig, und es bildete sich schwefelsaures Kali. Mehrere andere Portionen Schwefelsäure wurden nach einander eben so neutralisirt, und der Niederschlag nahm eine immer mehr und mehr dunkele Farbe an.

Der weisse Niederschlag roth geglüht, hinterliess Eisenoxyd, gemengt mit kohlensaurem Kali. Ein Theil des-

Digitized by Google

selben wurde mit Kupferoxyd, dem zur Sättigung des Kali etwas schwefelsaures Kupferoxyd zugesetzt worden, verbrannt; aus den hierbei erhaltenen Resultaten schien sich zu ergeben, dass der Niederschlag bestehe aus

9 Verh. Cyan
7 „ Eisen
2 „ Kalium

so dass also bei dessen Bildung 7 Verh. Kaliumeisencyanür (= 14 K 7 Fe 21 Cy) durch Gegenwirkung der Schwefelsäure 12 Verh. Cyan und 12 Verh. Kalium als Blausäure und schwefelsaures Kali abgeschieden würden, und

7 Verh. Eisen
2 „ Kalium
9 „ Cyan

zurückblieben, welche durch Entziehung des Kalium's in Berlinerblau (= 3 Fe Cy + 2 Fe Cy^3) übergehen.

Um diese theoretische Zusammensetzung des weissen Eisencyanürs zu prüfen, wurden 3 Grm. desselben durch Glühen zersetzt. Es wurden erhalten:

Eisenoxyd 1,530 Grm.
Kalium 0,431 „

Man hätte erhalten müssen 1,625 Grm. Oxyd und 0,465 Grm. Kalium; man muss indess bemerken, dass die beiden ersten Zahlen fast in demselben Verhältnisse stehen, wie die beiden letztern, was mithin beweist, dass das dem Glühen unterworfene Salz nur nicht vollkommen ausgetrocknet war. Bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumeisencyanür löst sich kein Eisen, vielmehr bleibt dieses gänzlich im Eisencyanür zurück.

Schliesslich bemerkt *Gay-Lussac* noch, dass die Doppelcyanüre vom Kupfer, Silber und Blei ebenfalls Kali enthalten, und letzteres eben dieser Beimischung wegen zur Bereitung einer reinen Eisen-Blausäure nicht anwendbar sey.

Diese Angaben haben *Berzelius* zur Anstellung nachfolgender Versuche veranlasst, deren Resultate mit den eben bezeichneten nicht ganz in Uebereinstimmung stehen.

Eine Auflösung von Eisenchlorid in Wasser wurde mit einer verdünnten Lösung von Kaliumeisencyanür gefällt,

Digitized by Google

und, als ungefähr die Hälfte des Eisensalzes zerlegt war, die Mischung zusammen eine Stunde lang in gelinder Wärme digerirt, darauf der Niederschlag auf ein Filter gebracht und ausgewaschen. Zuerst ging eine gelbe Flüssigkeit durch, welche Eisenchlorid aufgelöst enthielt, dann wurde das Waschwasser fast farblos, bald aber zeigte es sich wiederum gefärbt, und behielt diese Farbe sehr lange Zeit bei. Es war weder sauer, noch alkalisch, und fällte, bei Vermischung mit dem zuvor durchgegangenen Eisenchlorid, kein Berlinerblau, hinterliess aber, als es zuvor zur Trockne verdunstet und der Rückstand verbrannt wurde, Eisenoxyd und kohlensaures Kali. Das Auswaschen wurde fortgesetzt, bis das Wasser farblos durchging und nicht mehr auf Eisenoxydulsalze oder Silber reagirte, und hierauf das Berlinerblau getrocknet. Dieses hatte seine Farbe unverändert beibehalten, und hatte nach dem Trocknen, wie der Indig und im Allgemeinen jedes reine Berlinerblau, einen Stich ins Kupferrothe. Es wurde zu Eisenoxyd verbrannt, und dieses mit ungefähr dem Dreifachen seines Volums Wasser übergossen und gekocht. Das Wasser erhielt dadurch das Vermögen nicht, ein von Essigsäure geröthetes und hierauf getrocknetes Lackmuspapier wieder blau zu färben; als es aber filtrirt und eingetrocknet wurde, blieb ein Fleck zurück, welcher, als ein Stück feuchten Lackmuspapiers darauf gedrückt wurde, alkalisch reagirte. Unstreitig war dieser geringe Rückstand von Alkali die Folge eines zu zeitig abgebrochenen Auswaschens. Der Versuch wurde nun in der Art wiederholt, dass eine Lösung von Eisenchlorid so lange mit Cyaneisenkalium versetzt ward, bis die Flüssigkeit nichts mehr von diesen Salzen enthielt. Beim Waschen des Niederschlages, wie zuvor, ging zuerst die farblose Mutterlauge durch, und dann erst färbte sich das Waschwasser gelb. Wegen der mechanischen Beschaffenheit des Niederschlages liess er sich leichter auswaschen als der vorige; allein wiewohl das Wasser leichter durchging, hinterliess es beim Abdunsten einen grössern Rückstand. Das ausgewaschene Berlinerblau hatte seine frühere Farbe beibehalten. Es wurde zu Eisenoxyd verbrannt, dieses in

Digitized by Google

Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, abfiltrirt, zur Trockne eingedunstet und der Salmiak bei gelinder Wärme fortgeraucht. Es blieb eine geringe Spur eines Salzes, welches von Platinchlorid nicht gefällt wurde, und sich bei näherer Untersuchung als Chlormagnesium erwies.

Aus diesen Versuchen, fährt *Berzelius* weiter fort, folgt also, dass ein Ueberschuss von Eisensalz nicht das Niederfallen von Cyankalium mit dem Berlinerblau verhindert, dass aber dieses durch ein hinreichend lange fortgesetztes Waschen unaufhörlich vermindert und zuletzt fortgenommen werden konnte, ohne dass dabei das zurückbleibende Berlinerblau in Eisenoxyd verwandelt wird.

Um auszumitteln, welche Zersetzung des Berlinerblaus ein noch längeres Auswaschen zu Wege bringt, liess nun *Berzelius* eine Portion Berlinerblau, welche nach beendigtem Versuch 1 Grm. wog, drei Wochen lang auf einem Filtrum auswaschen, wobei, durch Anwendung der von ihm beschriebenen Waschflasche, die Oberfläche des Wassers im Filtrum den obersten Rand des Niederschlags eben bedeckte. Während dieser Zeit gingen ungefähr 10 Pf. Wasser durch, ganz farblos. Das Berlinerblau hatte nur einen schwachen, aber schönen Stich in's Violette, gleich dem Berlinerblau, das unter kleinem Zusatz von neutralem chlorigsauren Kalke gefällt worden ist; aber nach dem Trocknen konnte keine Verschiedenheit von dem gewöhnlichen Berlinerblau wahrgenommen werden. Dagegen zeigte das Filtrum gegen die Mitte der dritten Woche eine Erscheinung, welche anzudeuten schien, dass der Niederschlag in seinem untersten Theile, wo das Filtrum nicht mehr an den Trichter anschloss, sondern mit der Luft in Berührung kam, von unten nach oben hin in Eisenoxyd verwandelt war. Beim Abnehmen fand sich indess, dass die Farbe nicht von durchscheinendem Eisenoxyde herrührte, sondern sie war von dem im Filter doppelt liegenden Theile des Papiers aufgezogen, und war deutlich der braune Stoff, worin sich der Cyan verwandelt, zum Beweise, dass, wo Berlinerblau der unmittelbaren Berührung von

Digitized by Google

Luft und Wasser ausgesetzt ist, ein Zersetzungsprocess auf Kosten der ersten anfängt, wobei das Wasser indess nur als Vehikel wirkt.

Um die Wirkung des warmen Wassers auf das Berlinerblau zu prüfen, wurde 1 Theil frisch niedergeschlagenen Berlinerblau's mit ungefähr 10000 Th. Wasser vermischt, damit in einer Temperatur von 40° bis 80° C. drei Wochen lang digerirt und während dessen das Wasser mehrmals gewechselt. Das angewandte Berlinerblau war noch blau, fing aber an in der letzten Woche grünlich zu erscheinen, wenn es im Wasser, das keine sichtbare Farbe angenommen hatte, aufgeschlämmt wurde.

Diese Versuche scheinen zu beweisen, dass das Wasser an sich, sey es kalt oder warm, das Berlinerblau nicht zersetzt, dass aber unter dem Zutritte der Luft die Bestandtheile des Cyaneisens im feuchten Zustand allmälig verändert werden, das Eisen nämlich sich oxydire und das Cyan zerstört werde, und andere Verbindungen eingehe; eine Zersetzung, welche indess nur in der Länge der Zeit erst Statt findet.

Ich habe erwähnt, sagt *Berzelius*, dass die gelbe Flüssigkeit, welche durch Auswaschen von Berlinerblau gebildet wird, bei Vermischung mit einem Eisenoxydsalz oder mit Eisenchlorid, kein Berlinerblau fälle, dagegen von einem Eisenoxydulsalz augenblicklich gebläuet werde. Sie enthält also *Gmelin's rothes Cyaneisenkalium* ($3\,K\,Cy + Fe\,Cy^3$), welches auch bei Verdunstung des Waschwassers zurückbleibt, obwohl in einem etwas zersetzten Zustande, weil die Flüssigkeit so verdünnt, und das Abdunsten also sehr langwierig ist. Ferner ist klar, dass die Wirkung des Waschens darin besteht, dass das Wasser durch seinen Gehalt an atmosphärischer Luft einen Theil des Eisens oxydirt und Cyanid bildet, welches in Verbindung mit Cyankalium vom Wasser gelöst, und in demselben Mass, als es sich bildet, fortgeführt wird. Da es auf Kosten der Luft entsteht, so ist einzusehen, wesshalb es sich so langsam auswaschen lässt.

Nach Mittheilung dieser Versuche geht nun *Berzelius*

Digitized by Google

zu einigen anderen über, welche zum Zwecke hatten, zu ermitteln, ob zwischen Berlinerblau und Cyaneisenkalium Verbindungen in bestimmten Verhältnissen existirten, wie unter anderen zwischen Cyaneisenkalium und den Doppelcyanüren von Baryum*), Calcium und Magnesium, welche vor Kurzem durch *Mosander* dargestellt worden sind.

Eine Lösung von Cyaneisenkalium wurde durch Eintröpfelung einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid gefällt, so dass indess noch viel Cyaneisenkalium in der Lösung zurückblieb. Der Niederschlag wurde auf ein Filtrum gebracht. Das Waschwasser ging anfänglich, so lange noch Mutterlauge vorhanden war, gelb durch, dann grün, und zuletzt schön dunkelblau. Nachdem eine nicht unbedeutende Menge von der blauen Lösung durchgegangen war, wurde das ferner durchgehende für sich aufgefangen, und bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet. Es hinterblieb eine dunkelblaue extractähnliche Masse, welche endlich sprang und sich vom Glas ablöste. Sie war im Wasser löslich, ohne einen erkennbaren Rückstand zu hinterlassen.

Ein Theil der trocknen Masse wurde verbrannt, bis alle ihre Bestandtheile vollkommen oxydirt waren, darauf der Rückstand mit Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt, zur Trockne verdampft und bis zum beginnenden Glühen erhitzt, wobei sie sich dunkel färbte. Das Salz wurde wieder in Wasser gelöst, wobei eine geringe Menge (gewöhnlich 0,05 des Gewichtes vom Salz) eines Gemenges von Talkerde und Eisenoxyd zurückblieb, die Salzlösung eingetrocknet, das Salz vom Decrepitationswasser befreit und gewogen. Auf 100 Th. Eisenoxyd wurden 54,44 Th. Chlorkalium erhalten. Diess entspricht 2 Atomen Kalium auf 7 At. Eisen. Da 1 At. Berlinerblau 7 At. Eisen enthält, so könnte man hieraus vermuthen, dass das Salz wirklich aus 2 At. Cyankalium und 1 At. Berlinerblau bestehe; dann aber würde sich, gegen alle Wahrscheinlichkeit, 1 At. Eisencyanür bei der Bildung des Sal-

*) Vgl. 234 des vorliegenden Bandes. *D.*

Digitized by Google

zes abgeschieden haben. Wahrscheinlich ist daher die Vermuthung, das lösliche Salz bestehe aus:

$$(2\,K\,\dot{C}y + Fe\,\dot{C}y) + (3\,Fe\,\dot{C}y + 2\,\dot{F}e\,\dot{C}y^3),$$

worin 2 At. Kalium mit 8 At. Eisen verbunden sind, und dass die Flüssigkeit noch Cyankalium in Ueberschuss enthält. Der Versuch hätte in diesem Fall auf 100 Th. Eisenoxyd 47,66 Chlorkalium geben müssen.

Ein Theil von der noch später durchgegangenen blauen Lösung wurde fast bis zur Trockne verdunstet, dann mit etwas Wasser vermischt, filtrirt und mit Alkohol von 0,86 versetzt, bis das Blau eben ausgefällt war, hierauf abermals filtrirt. Die Flüssigkeit ging gelb durch, und hinterliess nach dem Verdunsten Cyaneisenkalium in seinen beiden Abänderungen. Das auf dem Filter zurückgebliebene Blau wurde wieder in Wasser gelöst, welches dabei das Papier ungefärbt liess, darauf zum Trocknen verdunstet und verbrannt. Es gab 31,92 Chlorkalium auf 100 Eisenoxyd. Diess entspricht 2 At. Kalium auf nicht völlig 12 At. Eisen. Es giebt also ein lösliches Berlinerblau, welches weniger als 1 At. Cyaneisenkalium auf 1 At. Berlinerblau enthält. Versucht man das erhaltene Resultat einer Berechnung zu unterwerfen: so findet man, dass es aus 2 At. Cyankalium und 3 At. Berlinerblau zusammengesetzt seyn kann, denn in der Formel

$$2\,(2\,K\,\dot{C}y + Fe\,\dot{C}y) + 3\,(3\,Fe\,\dot{C}y + 2\,\dot{F}e\,\dot{C}y^3)$$

sind 4 At. Kalium auf 23 At. Eisen enthalten, während das Resultat des Versuchs 23,8 giebt. Dieser Ueberschuss kann sowohl durch einen Beobachtungsfehler entstanden seyn, als auch dadurch, dass, durch Bildung von rothem Cyaneisenkalium, Eisenoxyd im Ueberschusse hinzugekommen ist.

Die unlösliche Verbindung, welche nach dem Auswaschen der löslichen auf dem Filter zurückbleibt, hatte nach dem Trocknen ganz das Ansehn des Berlinerblau's. Nach Verbrennung wurden 23,515 Th. Chlorkalium auf 100 Th. Eisenoxyd enthalten, entsprechend 2 At. Kalium auf 16 At. Eisen (16,16 nach dem Resultate des Versuchs). Wenn 1 At. Cyaneisenkalium mit 2 At. Berlinerblau, nach der Formel:

Digitized by Google

$(2\,K\,Cy + Fe\,Cy) + 2\,(3\,Fe\,Cy + 2\,Fe\,Cy^3)$

verbunden wäre, so sollte man 2 At. Kalium auf 15 At. Eisen finden. Das überschüssige Eisen ist vielleicht eine Folge davon, dass sich während des, zur Ausziehung des löslichen Berlinerblaus, eine Woche lang fortgesetzten Waschens Eisenoxyd und rothes Cyaneisenkalium gebildet haben, oder auch von einem zu langen Auswaschen, welches anfing das Unlösliche zu zersetzen und in reines Berlinerblau zu verwandeln.

In Bezug auf diese Ergebnisse bemerkt *Berzelius* schliesslich noch Folgendes:

Wenn auch diese Versuche über die Zusammensetzung der Verbindungen zwischen Cyaneisenkalium und Berlinerblau kein so scharfes Resultat liefern, als zur sichern Bestimmung der Bestandtheile derselben erforderlich ist, so zeigen sie doch das Daseyn zweier Verbindungen, einer löslichen und einer unlöslichen. Wird Berlinerblau mit Cyaneisenkalium gefällt, so bildet sich, wenn letzteres vorwaltet, eine in reinem Wasser lösliche Verbindung, welche niederfällt, weil sie unlöslich ist in salzhaltigem Wasser; herrscht aber das Eisensalz vor, so fällt ein Gemenge von Berlinerblau mit einer unlöslichen Verbindung nieder, welche in ihrer Zusammensetzung sehr variirt, je nach dem Ueberschusse des Eisenoxydsalzes, der Verdünnung der Blutlaugensalzlösung und der längern oder kürzern Berührung mit dem überschüssigen Eisenoxydsalze u. s. w. Wenn dieser Niederschlag gewaschen wird, so geht erst Eisenoxydsalz durch, und dann erst beginnt das Wasser das Cyaneisenkalium haltige Berlinerblau zu zersetzen, auf solche Weise, dass die im Wasser enthaltene Luft die Bildung von Eisenoxyd, so wie von Cyankalium und Eisencyanid veranlasst, welche sich mit gelber Farbe im Waschwasser lösen. Das Eisenoxyd bleibt mit dem Berlinerblau verbunden, eine Portion basischen Berlinerblau's bildend. Auch das lösliche Berlinerblau wird in dieser Weise zersetzt, aber dabei vergeht eine lange Zeit. Leitet man durch eine durchsichtige, dunkelblaue Lösung, nachdem sie bis 80° oder 90° erhitzt worden ist, einen Strom von

Digitized by Google

atmosphärischer Luft, so wird sie in ganz kurzer Zeit gelbgrün und unklar. Aus dem Angeführten ist ferner ersichtlich, dass basisches Berlinerblau und lösliches Berlinerblau nicht einerlei sind. Das erstere (?) enthält kein Eisenoxyd, welches sich dagegen in der löslichen Abänderung des basischen Berlinerbaus findet, dessen wässerige Lösung durch Schwefelwasserstoff geschwärzt wird, der, wie bekannt, das Cyanid nur in Cyanür reducirt, und folglich das oxydfreie Berlinerblau nicht färbt.

Endlich hat *Berzelius* auch das Cyaneisenblei einer nochmaligen Untersuchung unterworfen und sich überzeugt, dass dasselbe nach sorgfältigem Auswaschen kein Cyaneisenkalium zurückhält*).

---

2. *Zersetzungsproducte des Alkohols***).

1. *Chlorwein- und chlorweinige Säure.*

A. Hayes will durch Einwirkung von Chlor auf *kalten* Alkohol die Erzeugung zweier neuen, der Schwefelweinsäure analogen, Säuren beobachtet haben, welche er *Chlorweinsäure* und *chlorweinige Säure* nennt. Er hat diese Säuren weder isolirt dargestellt, noch genauer qualitativ und quantitativ untersucht, sondern nur die Art ihrer Bildung und ihre Verbindungen mit Kalk beschrieben. Beide Säuren entstehen bei Einwirkung sowohl von reinem Chlor, als auch von Chlorkalk auf Alkohol. Wird nämlich ein Strom von Chlorgas so lange durch reinen, bis zu 0° abgekühlten Alkohol geleitet, als noch Absorption Statt findet: so erhält man eine grünlich gelbe Flüssigkeit, welche, um die Abscheidung des gebildeten Aethers zu befördern, mit Wasser gemischt wird. Man scheidet nun

*) Als wir S. 236 des vorliegenden Bandes die Anwendung des Cyaneisenblei's zur Darstellung des Cyanquecksilbers vorschlugen, waren wir ebenfalls zu diesem Resultate gelangt, glaubten aber dasselbe nicht weiter erwähnen zu dürfen, da es sich schon zur Gnüge aus dem Verlaufe der frühern Analyse dieser Verbindung durch *Berzelius* ergab. *D.*

**) *Sillimann's* Journ. XXII. S. 141 u. ff.

Digitized by Google

den Aether ab, versetzt die Flüssigkeit mit Kalkmilch und unterwirft das Ganze der Destillation. Im Rückstande sind, ausser Salzsäure, noch die beiden neuen Säuren, an Kalk gebunden, enthalten.

Auch gelangt man zu demselben Ziele, wenn man zu Chlorkalk sein gleiches Gewicht Alkohol zusetzt und das Ganze abkühlt. Der Alkohol wird absorbirt, und nach 24 bis 30 Stunden ist alles in eine consistente Masse verwandelt, welche man mit einem gleichen Volum warmen Wassers auslaugt. Die Auflösung ist dieselbe wie die vorhergehende; sie wird bis zum Salzhäutchen abgedampft und zum Krystallisiren hingestellt. Die entstandenen Krystalle werden von der Flüssigkeit abgesondert, in einer kleinen Menge destillirten Wassers aufgelöst, wenige Grane kohlensauren Blei's zugesetzt, und die Flüssigkeit gekocht, wo sich kohlensaurer Kalk abscheidet; die hiervon abgesonderte Flüssigkeit wird verdampft, die dabei entstehenden Salzhäutchen von *chlorweinsaurem Kalk* in dem Mass, als sie sich bilden, entfernt, und zuletzt die concentrirte Flüssigkeit zum Abkühlen hingestellt, wo der *chlorweinigsaure Kalk* in nadelförmigen, prismatischen Krystallen zurückbleibt. Durch Wiederholung der Krystallisation können beide Salze sehr genau geschieden werden, auch kann man die dem chlorweinsauren Kalke noch anhängenden kleinen Mengen chloweinigsauren Salzes gänzlich durch Waschen mit dem doppelten Volum Alkohol entfernen.

Der *chlorweinsaure Kalk* stellt rechteckige, tafelförmige Krystalle dar, welche sehr geneigt sind, sich zu strahligen Massen zu gruppiren. Er besitzt einen perlenartigen Glanz, ist durchscheinend und von hellgelber Farbe. Die Krystalle besitzen dieselbe Tenacität, wie die des eisenblausauren Kali's. Bei einer Temperatur von 100° C. der trockenen Luft ausgesetzt, verlieren sie kein Wasser und ändern ihr Ansehn nicht. Bei Erhitzung bis zu 149° bis zu 204°,5 C. bräunt sich das Salz; es bildet sich eine Flüssigkeit unter anscheinender Schmelzung des Salzes, ein dichter und farbloser Dampf entbindet sich, welcher fast reine chlorweinige Säure ist, und es bleibt ein dunkelgrauer

Digitized by Google

trockner Rückstand von Chlorcalcium und Kohle. In Wasser löst sich das Salz zu einer dichten farblosen Flüssigkeit, welche beim Sieden nur wenig Salz mehr aufnimmt. Es löst sich langsam in Alkohol; die gesättigte warme Lösung setzt beim Abkühlen kleine Krystalle ab. Die wässerige Lösung giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ein Salz von mässiger Löslichkeit, erzeugt aber weder Niederschlag, noch Trübung in Lösungen von salpetersaurem Silber-, Blei- und Kupferoxyd. Kleesäure fällt kleesauren Kalk.

Der *chlorweinigsaure Kalk* stellt sich in Form hexagonaler, in der Regel an den Enden abgestumpfter, manchmal aber pyramidal beendigter, Prismen dar, ist farblos, durchsichtig, zerbrechlich, von ebenem Querbruche, beständig an der Luft, unveränderlich am Licht. In trockener Luft werden die Krystalle undurchsichtig und zerfallen zuletzt zu Pulver; in der Wärme entwickeln sie reines Wasser; bei stärkerer Erhitzung schwellen sie auf, entwickeln Gas, verkohlen sich, und nahe am Schmelzpuncte des Glases bleibt eine graue geschmolzene Masse zurück, welche aus Chlorcalcium, kohlensaurem Kalk und Kohle besteht. In reinem Alkohol verlieren sie Wasser und lösen sich langsam auf. Die heisse gesättigte Lösung setzt Krystalle beim Erkalten ab. Dasselbe findet auch bei der heissen gesättigten Lösung in Wasser Statt, worin sie sehr leicht löslich sind. Mit einer Lösung des salpetersauren sauren Silberoxyds erzeugt das gelöste Salz einen Niederschlag in dichten, käseartig geronnenen, weissen Flocken; gegen salpetersaures Bleioxyd verhält es sich indifferent, selbst wenn die Lösungen concentrirt oder erhitzt sind; mit salpetersaurem Quecksilberoxydul entsteht ein weisser Niederschlag, welcher krystallinisch wird und zum Theil in Wasser löslich ist. Mit Auflösungen von Kupfersalzen, Kalium-, Natrium- und Baryumchlorid entstehen keine Niederschläge. Kleesäure fällt kleesauren Kalk.

II. *Sauerstoffäther.*

In *Poggendorff's* Ann. XXV. S. 188 meldet *Döbereiner*, dass *Liebig* seinen Sauerstoffäther analysirt und sich

Digitized by Google

von der Eigenthümlichkeit desselben vollkommen überzeugt habe. *Liebig* fand ihn zusammengesetzt aus:

59,775	Kohlenstoff
11,435	Wasserstoff
28,790	Sauerstoff
100,000	

Döbereiner glaubt (unter der Voraussetzung, dass $C = 12$; $H = 1$; $O = 8$) diese Zusammensetzung durch die Formel $10\,C\,H^2 + 4\,H\,O + 3\,O$, ausdrücken zu dürfen, und findet es nicht unwahrscheinlich, dass dieser Aether eine Verbindung seyn könne von 3 Atomen eines normalen Sauerstoffäthers $= 3\,(2\,C\,H^2 + O)$ mit 2 At. Alkohol $= 2\,(2\,C\,H^2 + 2\,H\,O)$, obwohl wiederholte Behandlung dieses Sauerstoff-Aethers mit Chlorcalcium keineswegs ein diese Ansicht unterstützendes Resultat liefert.

---

3. *Paraffin aus Wachs.*

Karl Ettling entdeckte bei Untersuchung der Producte der trockenen Destillation des Wachses (*Ann. der Pharm.* B. II. Hft. 3. S. 255 ff.) eine Substanz, welche er für identisch mit *Reichenbach's* Paraffin hält, indem sie hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung sowohl, als hinsichtlich ihrer Eigenschaften grosse Uebereinstimmung mit demselben zeigt; sie scheint indess von concentrirter Schwefelsäure vollständig zerlegt zu werden (vgl. oben S. 296). Er erhielt diese Substanz durch Verseifung mit Wasser gut ausgewaschener Wachsbutter (welche durch Destillation von reinem weissen Wachse bei gelinder Siedhitze gewonnen worden) mit gleichen Theilen Aetzkali und 8 — 10 Theilen Wasser nach mehrstündigem Kochen. Das angebliche Paraffin schwamm als weisses durchsichtiges Oel auf einer durchscheinenden bräunlichen, in der Kälte schleimigen Seife, und erstarrte zu einer weissen körnig krystallinischen harten Scheibe. Durch wiederholtes Behandeln mit Wasser und Alkohol von 90° wurde diese Substanz nachher noch gereinigt.

Digitized by Google

Zur Mineralogie und Metallurgie.

1. *Ueber den Zinkbleispath vom Monte Poni bei Iglesias in Sardinien*,

von

C. Kersten,
in Freiberg.

Bei meinem Aufenthalt in *Piemont* theilte mir der Ingenieur des Mines, *de Mamelli*, freundschaftlichst mehrere interessante Mineralien mit, welche er während seines Aufenthalts auf der Insel Sardinien gesammelt hatte. — Erst vor kurzem fand ich Zeit, selbige näher zu betrachten, und eins derselben, mit der Etiquette „*Minerale di Monte Poni vicina a Iglesias*,“ *) zog sogleich meine Aufmerksamkeit auf sich. Es ähnelte dem weissen Bleierz und bildete kleine Krystalle, welche auf einem derben schweren Metall aufsassen. Die weitere Untersuchung erwies, dass es eine bis jetzt noch nicht im Mineralreich angetroffene Zusammensetzung besass. Auf den Grund der durch

*) In dem *Repertorio delle Miniere ossia Memorie e Notizie sopra le Sostance Minerali degli Stati di S. M. il Re di Sardegna*, Volume secondo, *Torino* A. 1825. geht aus einer Notiz (S. 189) hervor, dass zu *Monte Poni* bei *Iglesias* in früherer Zeit ein nicht unbedeutender Bleibergbau Statt fand. Im Jahr 1765 wurden die Bleigruben in der Nähe von *Guspini* und *Arbus* durch den Chevalier *Belly* wieder aufgenommen und mit Galeerensclaven betrieben. Von dieser Zeit an wurde auch wieder bei *Iglesias* auf Bleiglanz und kohlensaures Blei gebaut. Das untersuchte Mineral dürfte daher am letztern Ort in grösserer Menge sich finden. *K.*

Digitized by Google

meine Untersuchung erhaltenen Resultate, erlaube ich mir für dieses Mineral den Namen *Zinkbleispath* in Vorschlag zu bringen, ohne jedoch hiermit dasselbe für eine constante Verbindung und selbstständige Mineralspecies erklären zu wollen, sondern nur um diese, so wie die wahrscheinlich noch häufiger verbreiteten ähnlichen Verbindungen im Mineralreich, in der Kürze zu bezeichnen.

I. *Aeussere Charaktere des Zinkbleispaths.*

Form: sehr kleine auf und über einander gewachsene Krystalle bildend, welche etwas gerundet sind. Hr. Prof. *Breithaupt* glaubte an denselben rhombische Flächen, die auf flache Rhomboëder hinweisen, wahrzunehmen.

Theilbarkeit: wegen der geringen Grösse der Krystalle nicht mit Sicherheit zu bestimmen.

Bruch theils muschelig, theils blätterig.

Glanz: äusserlich glasglänzend, inwendig demantglänzend.

Farbe: weiss.

Strich: weiss.

Durchscheinend.

Etwas spröde.

Härte = Kalkspath.

Spec. Gewicht: 5,9.

Die Krystalle bilden kleine Drusenhäutchen auf einer derben, weissen Masse, die an mehreren Stellen mit eisenschüssigem Quarze durchzogen ist, und von der sie sich leicht lostrennen lassen. Diese derbe Masse bietet eine zweite Form dieses Minerals dar und zeigt, abgesehen von dem eingemengten eisenschüssigem Quarze, *dieselbe chemische Zusammensetzung*, wie die Krystalle.

II. *Chemische Untersuchung.*

A. Verhalten vor dem Löthrohre.

In der äussern Flamme schmilzt das Mineral zu einem durchsichtigen Glase, welches in der Wärme gelb, kalt farbelos ist.

Mit Borax im Oxydationsfeuer bildet es ebenfalls ein

Digitized by Google

durchsichtiges, in der Wärme gelbes, kalt farbloses Glas, das bei einem grossen Zusatz emailweiss wird; mit Zinn wird dasselbe grau und undurchsichtig.

Mit Phosphorsalz verhält sich das Mineral, wie mit Borax im Oxydationsfeuer; nur wird es erst bei grösserer Sättigung warm gelb, doch nicht so stark, als im Borax.

Auf Kohle schwach erhitzt, wird das Mineral sogleich gelb, dann roth, und bei grösserer Hitze reducirt es sich unter Aufbrausen gänzlich, ohne eine Schlacke zu hinterlassen, zu einer Menge von Bleikügelchen. Gleichzeitig wird die Kohle in der Nähe der Probe stark mit gelblich rothen Bleidämpfen beschlagen. In einiger Entfernung von diesem Anfluge befindet sich ein zweiter von *weissem* Ansehen. Bei dem Erhitzen nimmt er eine gelbe Farbe an, welche aber nach dem Erkalten sogleich verschwindet.

Mit Kobaltsolution befeuchtet, und hierauf stark erhitzt, wird er *spangrün*.

Ein Geruch nach Arsenik oder Selen ist bei diesem Versuche nicht wahrzunehmen.

Mit Soda auf Kohle schmilzt das Mineral sogleich, und es finden hierauf dieselben Erscheinungen, nur auffallender und schneller, als wenn es für sich reducirt wird, Statt. Auch hierbei ist kein Geruch bemerkbar.

Die bei diesem Versuche resultirende Schlacke wurde mit Wasser aufgeweicht, in einem Uhrgläschen in der Wärme mit Essigsäure schwach übersättigt und mit Chlorbaryum und essigsaurem Blei versetzt, jedoch kein Niederschlag erhalten, woraus sich die Abwesenheit von Schwefel- und Phosphorsäure, so wie von mehreren anderen Mineralsäuren erwies.

Ein Tropfen Silbersolution machte die Flüssigkeit jedoch opalisirend, nach Zusatz von Ammoniak aber wiederum klar, welches eine Spur Chlor anzeigte.

B) Qualitative Untersuchung auf nassem Wege.

In diluirter Salpetersäure löste sich das Mineral unter starkem Aufbrausen zu einer *farbelosen* Flüssigkeit auf.

Digitized by Google

Es blieb ein ockerfarbener Rückstand, welcher sich in Chlorwasserstoffsäure mit Hinterlassung von sandartiger Kieselerde auflöste. Die chlorwasserstoffsaure gelbe Auflösung wurde auf Vanadium u. s. w. geprüft, enthielt aber nur Eisenoxyd mit etwas Manganoxyd.

Die Auflösung des Minerals erlitt durch salpetersauren Barÿt keine Veränderung. Salpetersaures Silber zeigte nur eine Spur von Chlor an.

Schwefelwasserstoff bewirkte einen bedeutenden schwarzen Niederschlag, welcher alleinig aus Schwefelblei bestand. Nach der völligen Ausfällung des Blei's war die Flüssigkeit *farbelos*. Durch wiederholtes Hindurchleiten von Schwefelwasserstoff entstand weder ein anderer Niederschlag, als Schwefel, noch eine Farbenveränderung der Flüssigkeit. Sie wurde hierauf zur Trockniss, zur Entfernung des Säureüberschusses, verraucht. Es blieb eine gelbliche Salzmasse zurück, welche in Wasser aufgenommen wurde. Die erhaltene Flüssigkeit erlitt durch wasserstoffschwefeliges Schwefelammonium einen voluminosen grünlich schwarzen Niederschlag. Da diese Farbe vom Eisen herrührte und dieses Metall die übrigen Fällungen undeutlich machen konnte: so versetzte ich die Auflösung mit bernsteinsaurem Natron, wodurch eine kleine Menge Eisenoxyd gefällt wurde.

Die solchergestalt vom Eisen befreite Flüssigkeit gab nun mit wasserstoffschwefeligem Schwefelammonium einen weissen, im Uebermass unlöslichen Niederschlag. Derselbe gab auf der Kohle einen starken weissen, in der Wärme gelb erscheinenden Beschlag, welcher durch Kobaltsolution grün wurde, sich also als Zinkoxyd erwies.

Um zu untersuchen, ob die Flüssigkeit, ausser Zinkoxyd, noch andere Basen enthalte, wurde die nach der Fällung des Zinkoxydes mit wasserstoffschwefeligem Schwefelammonium zurückgebliebene Flüssigkeit mit Salpetersäure erhitzt, der Schwefel abgesondert und nun mit Aetzammoniak und kohlensaurem Natron geprüft, allein durch keins dieser Reagentien ein Niederschlag erhalten, wonach also blos Zinkoxyd in der Flüssigkeit enthalten war.

Digitized by Google

Die Hauptflüssigkeit nach der Abscheidung des Blei's, Verrauchen, Aufweichen u. s. w. zeigte folgendes Verhalten:

Aetzkali, Aetzammoniak und kohlensaures Ammoniak bildeten weisse voluminose Niederschläge, die sich, bis auf eine geringe Menge Eisenoxyd, mit Leichtigkeit in einem Uebermasse der Fällungsmittel auflösten.

Oxalsaures Kali gab einen körnigen Niederschlag. Um möglichst versichert zu seyn, dass eine geringe Menge Kalkes sich nicht der Erkennung entziehe, glühte ich letztern Niederschlag stark und digerirte ihn sodann mit Wasser. Dieses wurde durch oxalsaure Salze nicht getrübt.

Schwefelsäure, Chlorcalcium und Chlorbaryum waren ohne Reaction. Demnach enthielt die Hauptflüssigkeit nur noch Zinkoxyd. Das durch Aetzammoniak gefällte Eisenoxyd zeigte, mit Soda auf einem Platinblech eingeschmolzen, einen geringen Mangangehalt.

Wiederholt wurde nun mit einer neuen Portion des Minerals durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron u. s. w. eine Prüfung auf Phosphorsäure und Flusssäure angestellt, jedoch ohne Erfolg.

Das untersuchte Mineral enthält diesem zu Folge: Kohlensäure, Bleioxyd, Zinkoxyd und Spuren von Chlor. Das manganhaltige Eisenoxyd ist jedenfalls als eingemengt zu betrachten.

C) Quantitative Untersuchung.

Da zu den qualitativen Untersuchungen die kleinen Krystalldrusen des Zinkbleispaths grösstentheils verwandt worden waren, so sah ich mich genöthigt, zu der quantitativen Bestimmung der einzelnen Bestandtheile auch die derben Parthien anwenden zu müssen.

1) 1,552 des fein gepulverten und schwach getrockneten Minerals wurden in einem langhälsigen, schiefgeneigten Kolben mit diluirter Schwefelsäure übergossen und langsam erwärmt. Es fand sogleich eine starke Entwickelung von kohlensaurem Gase Statt und das Mineral löste sich mit Leichtigkeit und Hinterlassung eisenoxydhaltiger,

Digitized by Google

sandiger Kieselerde auf. Die Auflösung wurde von dem Rückstand abgegossen und letzterer mit etwas stärkerer Salpetersäure nochmals behandelt. Der Rückstand wurde nun abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgesüsst, bis dieses von Schwefelwasserstoff nicht mehr gebräunt wurde, hierauf getrocknet und geglüht. Sein Gewicht betrug 0,ᵍ052. Er hatte eine braune Farbe und wurde durch Chlorwasserstoffsäure unter Abscheidung von Kieselerde leicht zersetzt. Diese Auflösung wurde nicht mehr vom Schwefelwasserstoff gefällt und enthielt blos Eisenoxyd mit etwas Manganoxyd.

2) Da die Präliminarversuche nur eine höchst geringe Menge Chlor in dem Mineral angezeigt hatten, so konnte die quantitative Bestimmung desselben nicht ausgeführt werden.

Aus der Auflösung wurde nun, nach vorhergegangener starker Verdünnung, das Blei durch einen Strom Schwefelwasserstoffgases gefällt. Wenn schon aus dem erhaltenen Schwefelblei, bei dem Vorhandenseyn einer nur höchst geringen Menge Eisenoxyds in der Auflösung, die Menge des Bleioxydes berechnet werden konnte: so änderte ich doch, weil, in Folge der Beobachtung von *Johnston*, dass bei dem Hindurchleiten von Schwefelwasserstoffgas durch eine freie Salpetersäure haltende Flüssigkeit Schwefelsäure gebildet wird, das Schwefelblei mit schwefelsaurem Blei gemengt seyn konnte, Ersteres durch rauchende Salpetersäure in Letzteres um, und erhielt 1,ᵍ568 geglühtes schwefelsaures Bleioxyd = 1,ᵍ154 Bleioxyd.

3) Die bei der vorigen Operation zurückgebliebene Flüssigkeit, durch welche nochmals ein Strom Schwefelwasserstoffgases, wiewohl ohne eine Veränderung derselben zu bewirken, hindurchgeleitet worden war, wurde nun bis ziemlich zur Trockniss verraucht, um die geringe Menge Eisen wiederum auf das Maximum der Oxydation zurückzuführen, sodann mit Ammoniak neutralisirt und das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak gefällt. Die Menge des geglühten rothen Eisenoxydes betrug 0,ᵍ0075. Dasselbe wurde durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure

Digitized by Google

auf seine Reinheit geprüft. Es enthielt nur eine kleine Menge Kieselerde.

Da die Hauptflüssigkeit sowohl durch die Fällung des Eisenoxyds, als durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Salpetersäure, ammoniakhaltig geworden war, wodurch die Fällung des Zinkoxyds erschwert wurde: so versetzte ich sie mit kohlensaurem Natron im Uebermass und dampfte sie bei lebhaftem Feuer zur Trockne ab. Die trockene Masse wurde mit Wasser aufgeweicht und das gebildete kohlensaure Zink auf ein Filter gebracht. Die durchfiltrirte Flüssigkeit wurde nochmals zur Trockniss verdampft, und die feste Masse mit Wasser behandelt. Es blieb noch ein wenig kohlensaures Zinkoxyd zurück, welches ich dem zuerst erhaltenen beifügte. Das zurückgebliebene Fluidum wurde nun durch wasserstoffschwefeliges Schwefelammonium auf Zink untersucht; es entstand jedoch hierdurch blos eine schwärzlich grüne Färbung, welche nur eine Spur Eisenoxyds andeutete.

Das erhaltene kohlensaure Zink wurde in einem Platintiegel stark geglüht, um seine Kohlensäure zu entfernen. Als ich es hierauf im Platintiegel mit Wasser übergoss, zeigte diess eine merklich alkalische Reaction, wiewohl es bei der Filtration wiederholt mit heissem Wasser ausgewaschen worden war*). Es wurde daher noch so lange ausgesüsst, bis es nicht mehr reagirte, und hierauf nochmals geglüht. Das Gewicht des erhaltenen Zinkoxydes betrug 0,^{g}0685.

Da Bleioxyd, Zinkoxyd und Eisenoxyd mit Schärfe bestimmt werden konnten, so ergab sich aus dem Verluste die Menge der, in dem Mineral enthaltenen, Kohlensäure.

1,^{g}552, oder, nach Abzug des unlöslichen Rückstandes, 1,^{g}500 Zinkbleierz wurden daher zerlegt in:

*) Es scheint, als wenn sich bei der Fällung des Zinkoxydes mit kohlensaurem Natron ein Doppelsalz bilde, wie diess bei der Talkerde der Fall ist, und dass man bei der Fällung desselben ähnliche Vorsichtsmassregeln, wie bei der Bestimmung der Talkerde, anzuwenden habe. *K.*

Digitized by Google

1,s1540	Bleioxyd
0, 0685	Zinkoxyd
0, 0075	Eisenoxyd
	Spur Chlor
1,s2300	
0, 2700	Kohlensäure und Verlust.
1,s5000	

Oder 100 Theile desselben lieferten, wenn man die geringe Menge Eisenoxyd als fremden Bestandtheil betrachtet:

92, 10	kohlensaures Bleioxyd mit einer Spur Chlorblei
7, 02	kohlensaures Zinkoxyd.
99, 12.	

Da die geringe Grösse der Krystalle die Bestimmung des Krystallsystems und Messungen unmöglich machte: so bleibt es noch unentschieden, in welcher gegenseitigen Beziehung kohlensaures Blei und kohlensaures Zinkoxyd in dem untersuchten Minerale zu einander stehen, und ob letztere Verbindung die erstere vertritt, ohne Veränderung der Krystallform zu bewirken, nämlich mit ihr isomorph ist.

Wenn schon das Zinkoxyd einer andern Gruppe isomorpher Basen angehört, als das kohlensaure Bleioxyd, so bietet doch der Arragonit ein Verbindungsglied dar.

Betrachtet man das Mineral als eine Verbindung zweier, in keiner derartigen Beziehung zu einander stehender Salze, so kann man seine Zusammensetzung durch die Formel

$$\dot{Zn}\,\ddot{C} + 6\,\dot{Pb}\,\ddot{C}$$

ausdrücken. Wie jedoch schon oben bemerkt, ist es mir wahrscheinlicher, dass das untersuchte Mineral keine constante Verbindung, und demgemäss dürfte es daher auch nicht als eine selbstständige Species angesehen werden können, wenn schon seine naturhistorischen Unterscheidungsmerkmale, namentlich sein geringes specifisches Gewicht, verglichen mit dem der weissen Bleierze, diess vielleicht zulassen möchten.

Ich hege im Gegentheile die Vermuthung, dass die chemische Untersuchung verschiedener Abänderungen der Weissbleierze vielleicht zu ähnlichen Resultaten führen

Digitized by Google

dürfte, als die sind, welche ich bei der Analyse verschiedener *Braunbleierze* gefunden habe, dass man nämlich Weissbleierze mit verschiedenem Gehalt an kohlensaurem Zink finden möchte.

Solche Vertretungen des Bleioxydes durch andere Basen, wie in den Braunbleierzen und in dem eben untersuchten Minerale, scheinen in der Natur nicht selten vorzukommen, und seitdem man selbige bei den Braunbleierzen kennen gelernt hat, ist von *Johnston* *), durch die Auffindung einer krystallisirten Verbindung von kohlensaurem Kalk mit kohlensaurem Bleioxyd, ein neues interessantes Beispiel dieser Art bekannt geworden.

---

2. *Dürfen Augit und Hornblende in eine Gattung vereinigt werden?*

vom

Professor *Glocker* in Breslau.

Es kann der Wissenschaft nicht anders als förderlich seyn, dass, während in unseren Tagen so viele Mineralogen, besonders in England und Deutschland, es sich angelegen seyn lassen, die Gattungen in der Mineralogie (nach einem auch in der Botanik und Zoologie beliebten Gebrauch) immer mehr zu spalten und zu vervielfältigen, doch auch hin und wieder ein denkender Geist sich erhebt, welcher, im Gegensatze mit jenen, von dem gewiss philosophischern Principe der Vereinigung und Reduction geleitet wird. Und in der That möchte man glauben, es müsste, nachdem bisher der Scharfsinn durch die Hervorhebung auch der allerfeinsten Unterschiede hier fast allein das Feld behauptet hat, nun auch einmal der vergleichende Witz, durch eine Zusammenstellung des Aehnlichen zur Begründung einer geringern Zahl von Einheiten, zu seinem Rechte gelangen. Es scheint einmal an der Zeit zu seyn, die bis ins Ungebührliche vermehrten Gattungen einer schärfern

*) Vgl. S. 484. des vorigen Bandes von diesem Jahrbuche.

Digitized by Google

Prüfung zu unterwerfen, um wo möglich zu einer Gewissheit zu gelangen, was von ihnen bleiben, was ausgeschieden, oder mit anderen Gattungen vereinigt werden muss. Indessen kann man, wie leicht zu erachten, auch bei diesem Unternehmen zu weit gehen, und nur eine strenge Befolgung der richtigen, bei Aufstellung der Gattungen geltenden, Grundsätze kann vor solchem Extrem, ebenso wie vor dem erstern, bewahren.

Es giebt gewiss wenige Mineralien, welche, bei sonst grosser und vielseitiger Verwandtschaft, ihrem äussern und innern Charakter nach, doch andererseits auch wieder durch so bestimmte, und selbst ohne grosse Mühe aufzufindende, Merkmale von einander unterschieden sind, wie *Hornblende* und *Augit*. Gleichwohl ist Herr Prof. *G. Rose*, welchem die Wissenschaft schon so viele treffend durchgeführte Vergleichungen verdankt, der Meinung, dass diese beiden Mineralien in *eine* Gattung vereinigt werden müssen. In einer kürzlich von ihm in *Poggendorff's* Annalen (Bd. XXII. 1831. S. 321 ff.) erschienenen, in vielfacher Hinsicht sehr belehrenden, zugleich auch durch eine eben so klare, als angenehme Darstellung sich auszeichnenden Abhandlung sucht er dieses durch folgende Gründe zu beweisen: 1) weil die Winkel beider Mineralien sich auf einander reduciren lassen; 2) weil beide in der chemischen Zusammensetzung und im specifischen Gewicht einander, sehr ähnlich sind; 3) weil sich in den Grünsteinen vom Ural Krystalle finden, welche die Structurflächen der Hornblende und die Form des Augits haben; 4) weil Hornblende und Augit in einer regelmässigen Zusammengruppirung vorkommen, in welcher die Krystalle parallele Axen haben und die stumpferen Seitenkanten der Hornblende den schärferen des Augits parallel sind; 5) weil sich die Unterschiede in der Form zwischen Hornblende und Augit durch die verschiedenen Umstände bei der Bildung derselben erklären lassen. Die Hornblendeform nämlich, sagt der Verf., entstehe bei langsamer, die Augitform bei schneller Abkühlung der geschmolzenen Masse; und er bringt dafür Versuche von *Mitscherlich* und eigene Versuche bei, wel-

Digitized by Google

che lehrten, dass man sowohl durch Schmelzung der Hornblende für sich im Platin- oder Kohlentiegel, als auch durch Zusammenschmelzung der Bestandtheile der Hornblende und des Augits stets nur Krystalle von der Augitform erhält. Dazu kommt nach ihm noch, dass in den Ofenschlacken und Hüttenproducten sich gleichfalls nur Augit- und keine Hornblendekrystalle erzeugen; dass die Mineralien, in deren Begleitung die Hornblende gewöhnlich erscheint, solche sind, die sich durch langsames Erkalten einer geschmolzenen Masse gebildet haben, wie Quarz, Feldspath, Albit u. a., der Augit dagegen am häufigsten mit Olivin sich zusammenfindet, welcher durch schnelles Erkalten sich bildet; dass endlich da, wo Augit und Hornblende zusammen vorkommen, beide eine verschiedene Schmelzbarkeit besitzen, Augit nämlich die schwerer schmelzbare, Hornblende die leichter schmelzbare Masse ist, und die letztere sich um die erstere gebildet hat.

Für so wichtig man auch einige dieser Gründe in der That anerkennen muss, und so sehr sie auf den ersten Blick geeignet zu seyn scheinen, unsern bisherigen Glauben an die Gattungsverschiedenheit des Augits und der Hornblende wankend zu machen: so wenig kann ich doch mit dem Herrn Verf. in dem Resultat übereinstimmen, welches er aus seinen Beobachtungen und Combinationen zieht. So viel ist, meiner Ueberzeugung nach, gewiss: *eine Gattungsidentität beider Substanzen wird durch alles das Angeführte nicht bewiesen*, und zwar schon aus dem einzigen Grunde: *weil die Structur sie entschieden von einander trennt;* eine Structurverschiedenheit, die, man mag sagen, was man will, im höchsten Grade charakteristisch bleibt. Denn niemals zeigt der Augit, neben der ihm eigenthümlichen, nicht sehr vollkommenen, gewöhnlichen Structur, auch zugleich die unter $124\frac{1}{2}^{\circ}$ gegen einander geneigten, so ungemein vollkommenen, stark perlmutterartig glänzenden Structurflächen der Hornblende, und diese nie, neben ihrer eigenthümlichen Structur, die unter $87\frac{1}{2}^{\circ}$ *) gegen einander

*) Nach *Hauy* 87° 42′, nach *Kupffer* 87° 6′.

Digitized by Google

geneigten Structurflächen des Augits. Beides müsste aber nothwendig der Fall seyn, wenn sie einer und derselben Gattung angehörten. Der Verf. giebt dieses auch a. a. O. S. 344 selbst zu.

Sehr bemerkenswerth sind nun zwar die von ihm in dieser Beziehung angeführten Beispiele von, im Uralischen Grünstein entdeckten, *Krystallen, welche die Augitform und zugleich die Hornblendestructur haben.* Diese lassen sich jedoch wohl so erklären, dass um einen Hornblendekern sich Augitmasse krystallisirt hat, wobei also jede von beiden Massen bleibt, was sie ist; eine Erklärung, welche durch die Beispiele anderer, gleichfalls im Uralischen Grünstein vorkommender, Krystalle wirklich bestätigt wird, bei denen nämlich mit der Form des Augits gleichfalls die Structur der Hornblende zusammenbesteht, in deren Mitte sich aber noch ausserdem ein Kern von Augit befindet, dessen Flächen den Flächen der äussern Augitform entsprechen. Hier erscheint doch jede der beiden Massen in bestimmter Absonderung von der andern, die eine hat sich um die andere gestaltet und die Bildung des Augits sich zweimal wiederholt *). Vielleicht lassen sich mit der Zeit auch noch mehrfach sich wiederholende, einander envelopirende Bildungen dieser Art entdecken. — Sollte es sich jedoch mit den zuerst erwähnten Krystallen so verhalten,

*) Herr *G. Rose* belegt diese merkwürdigen Krystalle vom Ural mit einem besondern Namen, *Uralit*, als wenn sie einer eigenen Art des Augits angehörten, in gleichem Sinne wie der Schillerspath, Paulit und Broncit. Da aber diese Krystalle, wenigstens die zuletzt genannten, nichts anders als eine Verbindung von gewöhnlicher Hornblende und gewöhnlichem Augit darstellen, indem die eine Masse die Hülle der andern ausmacht: so kann doch von einer besondern Art nicht die Rede seyn, eben so wenig, als wenn ein Theil dieser Krystalle Pseudokrystalle seyn sollten. Sie können auch nicht auf gleiche Stufe mit dem Schillerspath, Paulit und Broncit gestellt werden; denn diese haben die Augitstructur, nur dass *eine* Structurrichtung bei ihnen in grösserer Vollkommenheit hervortritt, als beim gewöhnlichen Augit, zeigen dagegen keine Spur von Hornblendestructur, welche sich bei jenen Uralischen Krystallen findet.

Digitized by Google

dass die Hornblendestructur durch und durch geht und in der äussersten Hülle auch nicht die geringste Spur von Augitstructur wahrzunehmen ist: so würde auch dieses noch keinesweges berechtigen, auf eine Gattungsidentität der Augit- und Hornblendemasse zu schliessen. Denn immer möchte doch in diesem Falle die Ansicht viel näher liegen und die Folgerung natürlicher seyn, dass jene Krystalle, da sie dann ganz aus Hornblendemasse beständen, *Pseudokrystalle nach Augitformen* seyen, gesetzt auch, man wüsste die Art der Bildung derselben noch nicht befriedigend zu erklären. Wenn also Hr. *Rose* (a. a. O. S. 334) ausdrücklich den Umstand, „dass die Hornblende sich in der Form des Augits findet," als beweisend für die Gattungsidentität beider anführt: so sieht man in der That die Consequenz nicht ein; vielmehr passt dieser Ausdruck ganz auf eine Pseudokrystallisation.

Eine Thatsache, worauf Herr *Rose* sich ferner stützt, sind die *regelmässigen Zusammenwachsungen von Augit- und Hornblendekrystallen* nach gleichnamigen Richtungen Allein dergleichen kommen auch bei anderen Fossilien, welche anerkannt verschiedenartigen Gattungen angehören, vor, wie z. B. beim Albit und Feldspath, beim Braunspath und Kalkspath u. s. w. Niemand wird wohl wegen dieses regelmässigen Zusammenwachsens die Heterogeneität dieser Gattungen in Abrede stellen.

Herr *Rose* legt einen besondern Werth zum Behufe seiner Behauptung darauf, *dass sich die Winkel beider Mineralien auf einander reduciren lassen.* Was aber zu viel beweist, beweist (nach einer bekannten logischen Regel) nichts. Und so verhält sichs mit der Art der Berechnung, wodurch er eine solche Uebereinstimmung in den Winkeln findet (a.a.O.S. 323 ff.). Denn ähnliche Beziehungen zwischen den Winkelverhältnissen, wie bei Hornblende und Augit, werden sich auch bei vielen anderen, ganz heterogenen, krystallisirten Fossilien, *bei Anwendung jener Methode*, ohne grosse Mühe auffinden lassen. Mit gleichem Rechte, wie Herr *Rose* einen gegebenen Krystallwinkel, um dessen Reduction auf den Winkel eines andern Mine-

Digitized by Google

rals zu versuchen, halbirt, und den zur verdoppelten Tangente dieses halben Winkels gehörigen Winkel wieder verdoppelt, könnte man diese Winkel auch nach anderen rationalen Zahlenverhältnissen beliebig verkleinern oder vergrössern; und da liessen sich denn wohl, wo nicht vielleicht in den meisten, doch in vielen Fällen ähnliche Verhältnisse herausbringen. Geht es nicht auf die eine Weise, so versucht man es auf eine andere, bis man endlich ein Verhältniss, das nach Wunsch ist, gefunden hat. Ist dieses aber nicht ein etwas willkürliches Probiren und überhaupt ein ziemlich erkünsteltes Verfahren? Und werden Zahlenverhältnisse, welche in anderer Hinsicht so wichtig sind, auf solche Weise nicht zu einem Spiele des rechnenden Verstandes gemacht, welches der Wissenschaft, wenn wir die Sache genau betrachten, wenig frommt? — Doch gesetzt auch, wir schenkten jener Berechnungsmethode unsern ganzen Beifall, hat Herr *Rose* etwa durch dieselbe eine vollkommene Uebereinstimmung der Winkel beider in Rede stehender Fossilien, oder eine vollständige Reduction dieser Winkel auf einander nachgewiesen? Keineswegs. Es ergab sich eine blose Annäherung in den Winkelverhältnissen, und es blieben immer noch bemerkbare Unterschiede stehen, so dass man in keinem Fall auf eine Identität folgern kann *). Auf diese Unterschiede will aber Herr *Rose*, weil sie ihm zu gering scheinen, kein Gewicht legen. Man sehe zu, wohin diess führt! Denn wo wird dann die Grenze seyn? wo das Gesetzmässige? — Wollten wir auf die Differenzen in den Winkeln analoger Formen, nament-

*) Was die von unserm Herr Verf. versuchte Reduction der Winkel beider Mineralien betrifft, so drückt er selbst das gewonnene Resultat S. 325 mit folgenden Worten aus: „Die Winkel der Hornblende und des Augits lassen sich also *fast* vollständig auf einander reduciren.“ Und doch lesen wir am Schlusse der Abhandlung S. 342, wo er die Gründe für seine Behauptung summarisch wiederholt, ein ganz anderes Resultat, indem es nämlich dort heisst: „Die Winkel der Hornblende und des Augits lassen sich *vollkommen* auf einander reduciren.“ —

Digitized by Google

lich der so häufig vorkommenden rhombischen und klinorhombischen Säulen, wo doch gerade die bestimmte Neigung der Structurflächen den Hauptcharakter ausmacht, nur einen so geringen Werth legen, wie Herr *Rose*, und dieses damit entschuldigen, dass der Austausch isomorpher Bestandtheile solche Winkelunterschiede hervorbringe: so müssten viele Gattungen, die gegenwärtig von allen Mineralogen als solche anerkannt sind, verschwinden, ja wir würden am Ende keinen sichern Massstab mehr für natürliche Gattungen haben.

Gross ist die Uebereinstimmung zwischen Hornblende und Augit in ihrem *chemischem Charakter*. Aber auch hier bleiben immer noch Unterschiede stehen, auf welche wir nothwendig einen Accent legen müssen, wohin besonders der, nach den allermeisten Analysen nicht unbeträchtliche, Thonerdegehalt der Hornblende und die von *v. Bonsdorff* in allen Hornblende-Abänderungen gefundene, wenn auch kleine, Quantität von Flussspathsäure gehört. Indessen gesetzt auch, die chemische Uebereinstimmung wäre noch grösser, wäre selbst, den Stoffen nach*), eine vollkommene: so würde die gänzliche Formverschiedenheit immer Ursache genug zur Trennung beider als zweier verschiedener Gattungen seyn; denn sonst müssten wir offenbar auch den Granat und Vesuvian, (bei welchen beiden sich auch überdiess noch die Krystallformen leicht auf einander reduciren lassen, wenn wir blos das geometrische, nicht das physische Verhältniss ins Auge fassen) den Kalkspath und Arragonit, den Schwefelkies und Graueisenkies (*Fer sulfuré blanc*) und noch andere, naturhistorisch wesentlich getrennte, Substanzen je zu einer Gattung vereinigen. Die

*) *In jeder Hinsicht* (den Stoffen und Verhältnissen nach) übereinstimmend, mithin absolut identisch, ist die chemische Beschaffenheit zweier krystallographisch getrennten Gattungen (auch der oben im Verfolge genannten) gewiss nie; es mögen uns bei solchen Gattungen noch Verhältnisse, wenn auch nicht Stoffe, entgehen, denen wir durch die Mittel, welche uns die Chemie darbietet, nicht beikommen können.

Digitized by Google

chemische Masse für sich allein, wie sie nämlich durch die uns zu Gebote stehenden Mittel erkennbar ist, bildet aber noch nicht die Gattungen; sie kann dieses nur im Vereine mit den physischen Eigenschaften, welche vom naturhistorischen Standpunct aus die wichtigeren sind; ja nur die Gesammtheit aller wesentlichen Eigenschaften und deren Verbindung zu einer Einheit ist hier das Bestimmende. (Vgl. mein *Handbuch der Mineralogie*, Abth. II. S. 325 f.)

Berücksichtigen wir das *specifische Gewicht*: so lehrt eine Vergleichung der verschiedenen Augit- und Hornblende-Abänderungen sogleich, dass dasselbe kein Merkmal zur Unterscheidung abgiebt; und dieses wäre denn auch die einzige Eigenschaft, welche einer Vereinigung beider Mineralien in *eine* Gattung nicht im Wege stände.

Ein vorzüglich wichtiger Umstand dagegen, ja auf den ersten Blick der wichtigste, der zur Unterstützung der *Rose*'schen Ansicht dient, ist der von der *Bildungsweise beider Substanzen* hergenommene, wobei vorausgesetzt wird, dass beide auf dem trocknen Wege, *durch Schmelzung*, entstanden seyen, und dass, wenn beide aus einer und derselben geschmolzenen Masse hervorgingen, es nur von der schneller oder langsamer erfolgenden Abkühlung abgehangen habe, ob sich daraus Augit oder Hornblende gestaltete. Allein auch dieser Umstand steht, meines Erachtens, noch keineswegs so fest, dass ihn kein Zweifel mehr berühren könnte. Für's Erste wird hierbei Einiges vorausgesetzt, was theils wirklich unstatthaft, theils noch im mindesten nicht, auch nicht durch die angestellten Schmelzversuche, erwiesen ist, dass nämlich Augit und Hornblende *überall*, wo sie vorkommen, durch Schmelzung entstanden seyen, dass Quarz, Feldspath, Albit und andere mit Hornblende vorkommende Fossilien dieselbe Entstehung, und zwar dass sie durch langsame Abkühkühlung, dagegen Olivin und andere mit dem Augit vorkommende Mineralien durch schnelles Erkalten ihre Krystallform erlangt haben. Findet sich denn nicht auch in entschieden geschichteten Gebirgsarten, welche, wenn auch später gehoben, doch ursprünglich nur durch Niederschlä-

Digitized by Google

ge entstanden seyn können, wie im Glimmerschiefer, Thonschiefer, Dioritschiefer, Strahlsteinschiefer u. s w., häufig genug krystallisirte Hornblende? Warum übergeht Hr. *Rose* diese Gebirgsarten, indem er vom Vorkommen der Hornblende spricht, und erwähnt nur des Syenits, Trachyts und der Lava, welche ihm freilich für seinen Zweck allein brauchbar waren? — Wie man in unseren Tagen in der Wissenschaft so Vieles übertreibt, so auch die Folgerungen aus den an sich höchst wichtigen Thatsachen, die zur plutonischen Theorie geführt haben, zu welcher man gegenwärtig mit solcher Turbulenz inclinirt, dass, wenn man in der unlängst vergangenen Zeit der Herrschaft des *Werner*'schen Systems gegen die entschiedensten Beweise vulkanischer Bildung blind war, man jetzt, nicht minder einseitig, die augenscheinlichsten Denkmäler neptunischer Niederschläge, beinahe möchte ich sagen absichtlich, übersieht. —

Soll zweitens, wie Hr. *Rose* annimmt, die Hornblende durch langsame, der Augit durch schnelle Abkühlung der geschmolzenen Masse entstanden seyn, wie lässt sich das unmittelbare Zusammenvorkommen beider in manchen Basalten*), Wacken, Trachyten und auch, nach des Verfassers eigener Angabe, im Uralischen Grünstein begreifen? Hier müssen doch beide unter einerlei Art ent-

*) Hr. *Rose* sagt S. 336, er kenne ausser der Wacke nur einige Trachyte, worin neben Hornblende auch Augitkrystalle vorkommen. Es giebt aber wirklich auch Basalte, welche beiderlei Krystalle einschliessen, wie unter anderen der Basalt von der Lausche unweit Zittau. — So kann auch das Zusammenvorkommen des Olivins (welcher gleichfalls durch schnelle Abkühlung entstanden seyn soll) mit dem Augit nichts für des Verf.'s Meinung beweisen; denn es ist gar nichts so Seltenes, dass Olivin auch mit Hornblende (die doch nur durch langsames Erkalten sich gebildet haben soll) vorkommt, und zwar neben bloser Hornblende, ohne allen Augit, wie z. B. in den Basalten von Nickelsdorf unweit Sebnitz und von Hühnerwasser in Böhmen, von welchem Vorkommen ich ausgezeichnete Exemplare besitze.

Digitized by Google

standen seyn! Oder kann man wohl annehmen, dass, mitten in einer und derselben geschmolzenen Masse und in einer und derselben Bildungsepoche, die Abkühlung an abwechselnden, einander ganz nahe liegenden Stellen in verschiedenen Zeiten erfolgt sey? Wenn aber Hr. *Rose*, um die Ineinanderbildung beider Fossilien zu erklären, sagt, dass sich aus einer und derselben Masse zuerst blos Augit, als das schwerer Schmelzbare, und dann erst, bei verminderter Temperatur, Hornblende, als das leichter Schmelzbare, um den Augit gebildet habe: so ist dieses, auch abgesehen davon, dass durchaus nicht erklärt wird, wann und wie in die ursprünglich gleichartige Masse die vorausgesetzte Differenz, von welcher doch die ungleiche Schmelzbarkeit abhängt, gekommen sey — eine rein hypothetische Annahme, gegen welche das eben erwähnte Nebeneinandervorkommen *isolirter Krystalle* von beiden Gattungen streitet, wenn auch die angestellten künstlichen Schmelzungsversuche dafür zu sprechen scheinen. Unter diesen letzteren ist gewiss der frappanteste der, durch welchen ein Strahlstein (grüne strahlige Hornblende) im Porcellanofenfeuer in büschelförmig-gruppirte, nadelförmige*) Augitkrystalle umgewandelt wurde (S. 338) — eine Erscheinung, die sich indessen vielleicht mit der Zeit, wenn dergleichen Versuche wiederholt würden, aus den, bei dem Umschmelzungsprocesse vorsichgehenden, Veränderungen und aus wohl auch noch unbekannten dabei stattfindenden Umständen dürfte erklären lassen, ohne dass man nöthig hätte, dieselbe, gestützt auf jenen isolirten Versuch, jetzt schon als Beleg für die Identität der Hornblende- und Augit-Gattung gelten zu lassen.

Endlich aber auch selbst dann, wenn die Bildung der Hornblende wirklich einzig und allein nur von der längern

*) Hr. *Rose* nennt zwar diese Krystalle (S. 333) „*faserige*," wollte aber statt dessen gewiss „*nadel-* oder *haarförmige*" sagen, weil *ein* Krystall nicht faserig seyn kann, vielmehr das Faserige erst durch eine Aggregation vieler zarten Krystalle hervorgebracht wird.

Digitized by Google

oder kürzern, zur Abkühlung erforderlichen, Zeit abhinge, würde dieses immer noch nicht die naturhistorische Gattungsidentität der beiden so gebildeten Körper beweisen, so lange nämlich jeder von beiden constant und ausschliesslich die ihm eigenthümliche Structur und Krystallform annimmt. Die Tendenz zu einer eigenthümlichen Form bleibt der sicherste Beweis von einer Eigenthümlichkeit der Masse, auch da, wo unsere Chemie den Grund dieser Eigenthümlichkeit in der Mischung noch nicht aufzuweisen im Stande ist.

So ist demnach, wie sich aus einer unbefangenen Betrachtung ergiebt, durch keinen der von Hrn. *Rose* angeführten Gründe die Identität der beiden in Rede stehenden Gattungen überzeugend dargethan. Der Herr Verf., der es selbst fühlte, dass seine Gründe, vereinzelt, keinen genügenden Beweis liefern, glaubte daher den beabsichtigten Zweck um so gewisser zu erreichen, wenn er alle diese Gründe zusammenstellte und gleichsam in einen Brennpunct vereinigte, damit einer den andern unterstütze, indem keiner für sich ausreicht. Die Zusammenstellung ist treffend, und die verschiedenen Gründe folgen einander Schlag auf Schlag, in gesteigerter Ordnung. Wenn aber das auf solche Weise geschickt Vereinigte nur auch einen Beweis abgäbe! Allein Gründe, welche *für sich* nichts beweisen, können auch *in ihrer Collection*, und wären ihrer noch so viele, sich zu keinem Gesammtbeweise gestalten, da es bei einem Beweise bekanntlich nicht auf die Zahl, sondern auf die Beschaffenheit der Gründe, d. h. auf ihre Beweiskraft, ankommt. Diese letztere wird aber durch das Aneinanderreihen von Gründen, die an sich wenig oder nichts beweisen, natürlich nicht erhöht. Die *Rose*'sche Art zu schliessen hat auch nicht einmal die Kraft eines gewöhnlichen Analogieschlusses; denn es wird darin ja nicht aus einer vollkommenen Uebereinstimmung der beiden betreffenden Gattungen in den meisten wesentlichen Merkmalen auf deren Uebereinstimmung auch in allen übrigen, mithin auf ihre Gattungsidentität, geschlossen. Vielmehr ist dort in

Digitized by Google

den einzelnen, zum Collectivbeweise vereinigten, Sätzen immer nur von *Annäherung in den die Gattung begründenden Eigenschaften*, nicht von vollkommener Uebereinstimmung, nur von *Gattungsähnlichkeit*, nicht von Gleichheit die Rede; die Identität zweier Begriffe ergiebt sich aber blos aus der Gleichheit ihrer Merkmale; aus der Aehnlichkeit der letzteren, und wäre diese noch so gross, folgt nur eine mehr oder weniger grosse Verwandtschaft. Hr. *Rose* hat daher *auch durch die Vereinigung seiner Gründe* nicht die Identität beider Gattungen, sondern nur *ihre sehr nahe Verwandtschaft* dargethan; aber er hat sich eben damit wirklich ein Verdienst um die Wissenschaft erworben, insofern er durch die ebenso interessanten als neuen Einzelnheiten seiner Abhandlung diese Verwandtschaft viel genauer und nach mehreren Richtungen, als es zuvor geschehen war, beleuchtet hat.

Und so behalten also beide Gattungen, als zwei eigenthümliche, mit Recht ihre bisherige getrennte Stellung im Systeme, müssen aber, als die einander nächst verwandten, in *der* Familie, welcher sie gemeinschaftlich angehören, nothwendig auch die nächsten Nachbarn bleiben.

Möge übrigens der sehr geehrte Herr Verfasser der oben bezeichneten Abhandlung vorstehende Bemerkungen durch das Interesse entschuldigen, welches mir der Gegenstand eingeflösst hat, und zugleich die aufrichtige Versicherung empfangen, dass ich jede meiner Ansichten wahrheitsliebend gegen eine bessere Belehrung sogleich aufzugeben bereit bin.

Im December 1831.

Digitized by Google

3. *Metallisches Titan in oktaëdrischen Krystallen von ungewöhnlicher Grösse*,

vom

Ober-Bergrath und Prof. *Nöggerath*.

Die von *Grignon* bereits im Jahr 1757 beschriebenen und von *Wollaston* zuerst erkannten und bestimmten sehr kleinen Würfel von metallischem Titan in Eisenhochofen-Schlacken sind bekannt genug *), da sie sich seither an vielen Orten gefunden haben, und in den Sammlungen ziemlich verbreitet sind.

Ein Stück regulinisches Titan, welches ich vor einigen Tagen in der Sammlung des Herrn Bergmeisters *Schulze* in Düren fand, erregte aber meine besondere Aufmerksamkeit, und verdient in mehr als einer Hinsicht, dass eine nähere Notiz davon genommen werde. Es ist ein flaches, etwa drei Zoll langes, nicht ganz zwei Zoll breites, über sechs Unzen schweres Stück, welches gewiss in mehr als drei Viertel seiner Masse aus derbem und krystallinischem, metallischen Titan besteht. Der Form des Stückes nach kann es nur aus einem viel grössern gleicher Art herausgeschlagen seyn. Es übersteigt also diese Masse von Titan in ihrer Grösse alles, was man bisher davon gesehen hat, in einem solchen Verhältnisse, dass man auf den ersten Anblick zweifelhaft werden möchte, ob man wirklich regulinisches Titan vor sich habe. Alle Versuche bestätigen dieses aber vollkommen.

Der vollkommen kupferrothe, stark metallisch glänzende Bruch des Stücks zeigt das Titan nicht blos derb, und dann mit rundlich körnigem, schwärzlichgrauen, wahrscheinlich schwefelhaltigen Roheisen innig verwachsen und kaum auf mechanischem Wege davon trennbar, sondern noch viel mehr in krystallinischem Gefüge und in wirklichen, aber nicht allseitig ausgebildeten Krystallen. Es sind

*) Vgl. *Karsten* Archiv für Bergbau- und Hüttenwesen. B. IX. S. 518 ff.

Digitized by Google

grösstentheils Oktaëderflächen, welche auf dem Bruche des Stückes sichtbar werden; meist sieht man nur eine Fläche, zuweilen treten aber auch zwei oder gar drei Oktaëderflächen, welche zu *einem* Krystall-Individuum gehören, mehr oder weniger aus der Masse hervor. Die Oktaëderflächen sind meist *vier Linien* gross, die Krystalle daher wahre Riesen gegen die kleinen Würfel, welche man bis jetzt vom Titan kannte. Die Oktaëder sind sehr stark nach einer Richtung gestreift, so dass man hiernach glauben möchte, dass die Krystalle nur einen einfachen Blätterdurchgang hätten. Einzelne, sehr sparsam in der Masse liegende Würfelflächen zeigen aber ganz deutlich die Durchgänge nach allen Flächen des Würfels. Neben diesen Durchgängen beobachtete *Walchner**) bei anderen Titanwürfeln auch die Durchgänge nach beiden Diagonalen, so dass also dadurch schon das Vorkommen von den, von mir zuerst beobachteten, oktaëdrischen Krystallen wahrscheinlich war.

An einigen Stellen des Stückes findet sich eine weisse, stark glänzende Hyalith-artige, blasige Masse damit verbunden. Sie dürfte reine Kieselerde seyn, welches um so wahrscheinlicher wird, als sie sich auch in einer kleinen Parthie strahlig zeigt. So fand nämlich *Karsten***) die reine Kieselerde bei dem regulinischen Titan von Gleiwitz.

Weder die näheren Umstände, unter welchen sich diese grosse Masse von regulinischem Titan gebildet hat, noch die Hütte, wo sie erzeugt worden ist, sind mir bekannt. Wahrscheinlich rührt sie aus dem Saarbrücken'schen, oder aus dem dort angrenzenden Theile von Frankreich her. Ich werde mir Mühe geben, hierüber nähere Auskunft zu erhalten. Vielleicht kommt dort das Titan in solchen grossen Massen nicht so ganz selten unter den Hochofenproducten vor.

*) Vgl. dieses Jahrb. 1825. II. S. 48.

**) Dessen Archiv f. Bergbau und Hüttenwesen. B. IX. S. 528.

Digitized by Google

4. *Ueber Kupfer-Zinn-Legirungen und deren Verhalten beim Glühen,*

von

C. J. B. Karsten *).

100 Th. Zinn lassen sich mit 50, mit 100 und mit 200 Th. Kupfer zu einer Mischung zusammenschmelzen, die nicht allein im flüssigen Zustande, sondern auch nach dem langsamen, oder plötzlichen Erstarren, vollkommen gleichartig bleibt. Alle drei Verbindungen sind spröde und weiss von Farbe. Ihre völlige Gleichartigkeit lässt keinen Zweifel übrig, dass sie nicht als wirkliche chemische Verbindungen des Kupfers mit dem Zinn, also als Verbindungen nach ganz unbestimmten Mischungsverhältnissen, auch im erstarrten Zustande zu betrachten wären. Alle diese Mischungen leiden durch Glühen keine Veränderung. Vergrössert man das Verhältniss des Kupfers zum Zinn, etwa so, dass 100 Th. des letztern mit 400 Th. des erstern verbunden sind, so erhält das Metallgemisch, beim höchst langsamen Erkalten im Tiegel, auf der Oberfläche ein gestricktes Ansehen und auf der Bruchfläche ein dichtes Gefüge, verbunden mit einer schmutzig weissen Farbe und mit beträchtlicher Sprödigkeit. Wird diese Legirung schnell in einer kalten eisernen Form ausgegossen, so behält sie ihre Eigenschaften, so dass sie durch langsames oder beschleunigtes Erstarren keiner Mischungsveränderung zu unterliegen scheint. Glüht man sie aber in einer die Rothglühhitze erreichenden Temperatur: so hängt es ganz von der Art der Erkaltung des geglüheten Gemischs ab, ob es dieselben Eigenschaften wie vor dem Glühen behalten, oder ob es eine gelbliche, weisse und dehnbare Mischung mit körnigem Gefüge bilden soll. Letzteres ist der Fall, wenn das glühende Gemisch durch Ablöschen im Wasser plötzlich erkaltet wird, wogegen sich die ursprüngliche Verbindung durch langsames Abkühlen an der Luft wieder herstellt. Wird die Temperatur beim Glühen etwas zu sehr erhöhet, so schwitzen auf der Oberfläche des noch starren Gemisches

*) Vgl. die Nachschrift.

Digitized by Google

ganz kleine, silberweisse Perlchen aus, welche indess bald wieder verschwinden, wenn die Erhitzung fortdauert, so dass das ganze Gemisch in Fluss kommt und die Veränderungen durch das Glühen nicht weiter bemerkt werden können. Diese Erscheinungen beim Glühen sowohl, als die ungleichartige Beschaffenheit der Bruchfläche des plötzlich erkalteten geglüheten Gemisches, deuten darauf hin, dass die Mischung in der Hitze, welche zum Schmelzen noch nicht hinreicht, ein anderes Mischungsverhältniss eingeht, indem sich eine leicht flüssigere, aus mehr Zinn und weniger Kupfer bestehende, Verbindung bildet, welche durch langsames Erkalten wieder zerstört wird, durch schnelles Ablöschen in Wasser aber gebildet bleibt, weil die Erstarrung schneller erfolgt, als sich die frühere allgemeine Verbindung beider Metalle wieder herstellt. Bei allen den Mischungen, welche ein grösseres Verhältniss an Zinn enthalten, konnten diese Veränderungen durch das Glühen nicht eintreten, weil die zu grosse Leichtflüssigkeit eine Veränderung des Mischungsverhältnisses unmöglich machte. Aus demselben Grunde stellte sich auch bei diesem, aus 100 Zinn und 400 Kupfer bestehenden, Gemische die ursprüngliche allgemeine Verbindung beider Metalle, durch das langsame Abkühlen nach dem Glühen, vollständig wieder her. Diese Mischungsveränderungen durch die Temperaturunterschiede und durch die Art des Erkaltens der rothglühenden Massen erklären zugleich, warum sich diese Metallmischung in Rücksicht ihrer Dehnbarkeit und Hämmerbarkeit in der Rothglühhitze genau eben so verhält, wie nach dem plötzlichen Erkalten, und warum das langsam erstarrte, so wie das noch nicht bis zum Rothglühen erhitzte Gemisch, spröde sind und sich unter dem Hammer nicht bearbeiten lassen.

Wird das Verhältniss des Kupfers zum Zinne noch mehr vergrössert, verbindet man z. B. 100 Zinn mit 1100 Kupfer, — und dieses ist das Verhältniss, welches man gewöhnlich beim Kanonenguth anwendet — so bieten sich ganz andere Erscheinungen dar. Bei einem höchst langsamen Erkalten des flüssigen Gemischs erscheint dasselbe dem un-

Digitized by Google

bewaffneten Auge ganz gleichartig; durch das Vergrösserungsglas lässt sich indess die Ungleichartigkeit auf der frischen Bruchfläche leicht auffinden und bemerken, dass sich ein weisses Metallgemisch zwischen den gestrickten Flächen eines röthlichgelben Metallgemischs abgetrennt hat. Die gebohrte, abgedrehte, getriebene, geschliffene und polirte Oberfläche erscheint nur desshalb gleichartig, weil das zähe röthlichgelbe Metallgemisch durch diese, mit einem mechanischen Ausstrecken derselben verbundene, Bearbeitung das Hervortreten der weissen, spröden und in kleinen Körnchen eingelagerten Verbindung verhindert. — Bringt man das flüssige Metallgemisch plötzlich dadurch zum Erstarren, dass man es in schwachen Zainen in einer möglichst dicken, kalten, eisernen Form ausgiesst: so erhält man ein durchaus gleichartiges Gemisch, auf dessen Bruchfläche sich durch die stärkste Vergrösserung nichts Ungleichartiges bemerken lässt. Die Mischung bleibt also homogen, wie sie es im flüssigen Zustande war. Wird dieser Zain in einer starken Rothglühe anhaltend geglüht und im glühenden Zustande plötzlich im Wasser abgelöscht, so behält er seine gleichartige Beschaffenheit; lässt man ihn sehr langsam an der Luft erkalten, so bekommt er die Beschaffenheit der langsam an der Luft erstarrten flüssigen Legirung, d. h. es bildet sich eine weisse, körnige Verbindung aus, welche sich in der überwiegenden Masse einer gestrickten röthlichgelben Mischung eingelagert findet. Dieses langsam erstarrte Gemenge verhält sich beim anhaltenden Glühen auf ähnliche Art. Wird es glühend im Wasser abgelöscht, so ist es durchaus gleichartig; erstarrt es langsam, so behält es seine Ungleichartigkeit bei. Eine aus 100 Zinn und 1100 Kupfer zusammengesetzte Mischung kann also nur in der erhöheten Temperatur, nämlich in der Schmelzhitze, oder in einer starken Rothglühhitze gleichartig seyn; sinkt die Temperatur, so bilden sich wenigstens zwei Verbindungen aus, und die so erstarrte Mischung ist ein Gemenge von wenigstens zwei Verbindungen nach bestimmten chemischen Mischungsverhältnissen, deren Bildung sich durch plötzliches Erstarren verhindern lässt.

Digitized by Google

Diess Metallgemisch verhält sich beim Glühen also ganz anders als das *d'Arcet*'sche, und diese Verschiedenheit des Verhaltens ist eine Folge des veränderten Verhältnisses des Zinnes zum Kupfer, welches bei der *d'Arcet*'schen Composition gross genug war, um mit dem Kupfer in allen Temperaturen vereinigt zu bleiben, in der Glühhitze aber zur Entstehung von zwei Verbindungen Veranlassung zu geben, welche sowohl in der Schmelzhitze, als in der gewöhnlichen Temperatur wieder zerstört wurden. Die Metallmischung zum Kanonenguth enthält so wenig Zinn, dass beide Metalle der Schmelzhitze, oder einer sehr erhöheten Temperatur bedürfen, um mit einander verbunden zu bleiben, und dass durch Temperaturerniedrigung eine Trennung eintritt, welche sich nur durch plötzliches Erkalten mehr oder weniger vollständig verhindern lässt.

Unser metallenes Geschütz ist daher — eben so wie das gegossene eiserne — keine chemische Verbindung zweier Metalle, sondern ein Gemenge von wenigstens zwei Verbindungen des Kupfers mit Zinn, welche, so zu sagen, mechanisch in einander geflochten sind. Eine aus 100 Zinn und 1100 Kupfer bestehende Mischung, würde also nur dann eine gleichartige Verbindung seyn können, wenn es möglich wäre, das flüssige Gemisch plötzlich zur Erstarrung zu bringen, oder das langsam erstarrte metallene Geschütz einer starken Glühhitze auszusetzen und plötzlich im Wasser abzukühlen. Beides ist aber, wegen der grossen Masse des Gussstücks, unausführbar. Ueberlässt man, wie es nicht anders seyn kann, die flüssige Metallmischung der langsamen Abkühlung in der Geschützform: so sollte der Erfolg des Erstarrens für die Beschaffenheit des Geschützes um so günstiger seyn, d. h. die Metallmischung sollte um so homogener ausfallen, je mehr die Erstarrung beschleunigt wurde. Die Erfahrung zeigt aber das Gegentheil. Der Widerspruch in den Erscheinungen ist indess nur scheinbar, indem es nicht mehr darauf ankömmt, durch plötzliches Erstarren eine homogene Beschaffenheit des Metallgemisches zu bewirken, welche sich bei so starken Massen nicht erzwingen lässt, sondern durch ein sehr langsa-

Digitized by Google

mes Erstarren eine möglichst regelmässige und gleich vertheilte Nebeneinanderlagerung der sich ausbildenden Verbindungen hervorzubringen. Ist daher die Masse, woraus die Gussform besteht, ein starker Wärmeleiter: so wird die strengflüssigere Verbindung schnell zum Erstarren gebracht und es tritt die belehrende und über den Erfolg des Erstarrungsprocesses viel Licht verbreitende Erscheinung ein, dass sich, *nachdem das Metall in der Form schon erstarrt ist*, die ausgebildete leichtflüssigere Metallmischung in die Höhe begiebt und auf den so sogenannten verlorenen Kopf des Geschützes aussprudelt. Statt sich zu senken und durch Erstarren zusammen zu ziehen, scheint die Metallmischung vielmehr sich auszudehnen, indem sie in der Form in die Höhe steigt. Untersucht man den Zustand eines auf solche Art erstarrten Geschützes, so findet man die Bruchfläche voll Blasen und Höhlungen und das Geschütz ist unbrauchbar. Ein solches ausgequollenes Metallgemisch — welches eine weise Farbe hat und grosse Sprödigkeit besitzt — fand ich aus 21 Zinn und 79 Kupfer zusammengesetzt, welches, nach den Verhältnissgewichten von *Berzelius*, mit einem Gemisch aus 1 M: G. Zinn und 7 M. G. Kupfer fast ganz genau übereinstimmt. — Ist die Formmasse — wie dieses bei der neuern Giessmethode der Fall ist — mit eisernen Formkapseln umgeben, so erhitzen sich dieselben nach dem Gusse jedesmal sehr stark, sobald die eben erwähnten Erscheinungen des Aufsteigens der leichtflüssigern Metallmischung eintreten. Wählt man aber die ältere Formmethode in Lehm, oder bedient man sich beim Kapselguss einer möglichst wenig Wärme leitenden und dichten, wenig porösen Formmasse: so erhitzen sich die eisernen Formkapseln nicht, das Metall senkt sich und erstarrt, ohne dass ein Aufsteigen der leichtflüssigern Metallmischung Statt fände. Das Metallgemisch wird länger flüssig erhalten, indem es eines drei bis viermal längern Zeitraumes zum Erstarren bedarf, so dass das strengflüssigere Metallgemisch im Augenblicke der Bildung nicht plötzlich erstarrt, sondern dem leichtflüssigern Metallgemische noch Wärme entzieht, wodurch eine regelmäs-

Digitized by Google

sige Nebeneinanderlagerung dieser beiden Verbindungen herbeigeführt wird. Beide Verbindungen stellen sich auf der frischen Bruchfläche, schon dem unbewaffneten Auge, sehr auffallend dar. Die chemische Zusammensetzung der strengflüssigern Verbindung lässt sich nicht ausmitteln, weil es nicht möglich ist, dieses rothe und zähe Metallgemisch von dem mechanisch eingeflochtenen weissen und spröden zu trennen. Das letztere kann man aber rein erhalten, indem es sich wegen seiner Leichtflüssigkeit zum Theil in die Formmasse zieht, wenn das strengflüssigere Gemisch schon estarrt ist, so dass es von der mechanischen Verbindung mit dem letztern frei bleibt. Dieses weises spröde und harte, von den Geschützgiessern sogenannte Krätzmetall habe ich aus 17,7 Zinn und 82,3 Kupfer zusammengesetzt gefunden, eine Zusammensetzung, die, nach den Verhältnissgewichten von *Berzelius*, mit einem Gemisch aus 1 M. G. Zinn und 9 M. G. Kupfer ganz genau übereinstimmt. Es bilden sich also leichtflüssige Verbindungen von Zinn und Kupfer nach zwar bestimmten, aber sehr verschiedenen Verhältnissen aus, bei denen der Kupfergehalt in dem Grade wächst, wie die Erstarrung beschleunigt wird. In einem solchen Erfolge möchte auch der Grund zu suchen seyn, warum sich, nach den Erfahrungen der Artilleristen, die Stücke von schwererm Kaliber nie so dauerhaft zeigen als die von schwächerm, wenn sie nicht allein aus einem auf dieselbe Art zusammengesetzten Metallgemische, sondern auch gleichzeitig bei einem und demselben Guss angefertigt werden. Die Seele des schweren Geschützes ist weicher und erweitert sich daher durch den Gebrauch schneller als die Seele des Geschützes vom leichtern Kaliber, weil das Geschütz von schwererm Kaliber beim Guss eine ungleich grössere und weit langsamer erkaltende Masse darbietet, in welcher die durch das langsame Erkalten entstehende leichtflüssige Metallmischung weniger Zinn enthält, folglich weicher ist, als die leichtflüssige Verbindung, welche bei dem schnellern Erstarren gebildet wird.

Digitized by Google

So führen also auch diese Erscheinungen zu dem Resultate, dass nicht allein die Mischungsverhältnisse der *entstehenden* Verbindungen in manchen Fällen durch die Temperaturverschiedenheiten bestimmt werden, sondern dass auch *schon entstandene* Verbindungen durch bloses Glühen eine Veränderung ihres Mischungsverhältnisses erleiden können, ohne dass ein flüssiger Zustand der Mischung oder die Entwickelung gasartiger Stoffe nothwendig erfordert wird.

Nachschrift des Herausgebers.

Vorstehende interessante Notiz ist aus der bereits am 15. Jan. 1824 in der Berliner Akademie der Wissenschaften gelesenen und in den *Abhandl. der physikalischen Klasse* derselben aus dem Jahr 1824 (Berlin 1826) aufgenommenen ersten Abhandlung des Herrn Verfassers „*über die chemische Verbindung der Körper*" (S. 33—38) entlehnt und aus zwiefachen Grunde hier mitgetheilt worden. Bei Gelegenheit einer Abhandlung des Herrn Prof. *Marx* in Braunschweig „*über Ausdehnung der Körper beim Erstarren*" (Jahrb. B. XXX. [1830. III.] S. 1—17) hatte der Herausgeber nämlich Gelegenheit genommen, (S. 14) auf einen, fast zu derselben Zeit erschienenen, interessanten Aufsatz des Herrn Dr. *Moritz Meyer* in Berlin „*über die freiwillige Decomposition der Bronce*" aufmerksam zu machen, welcher sich über denselben, durch vorstehende (sechs Jahre früher publicirte) Untersuchungen, bereits vollständig aufgeklärten Gegenstand verbreitet. Nur allzuleicht entgehen Abhandlungen der Akademien und anderer gelehrten Gesellschaften, wenn sie blos in den eigenen Schriften derselben niedergelegt sind, und nicht in andere Zeitschriften übergehen, der allgemeinern Beachtung, wie die Erfahrung häufig genug bewiesen; auch liegen die Gründe davon ziemlich nahe. Was er früher durch Uebersehen verschuldet hatte, glaubte der Herausgeber jedoch durch Nachholen wieder gut machen zu müssen, nachdem er durch nachstehende Abhandlung auf seinen Feh-

Digitized by Google

ler aufmerksam gemacht worden war. Die enge Verbindung aber, in welcher die nachstehende Abhandlung mit derjenigen steht, aus welcher die vorstehende Notiz ausgehoben worden, bot ihm eine zweite Veranlassung dar zu deren Mittheilung, um nämlich auch seinerseits möglichst anzuregen, zu einem genauern Studium dieser ganzen, wie alle Arbeiten des berühmten Hrn. Verfassers, an interessanten Thatsachen so reichen Untersuchungen, deren theoretische Hauptmomente im Eingange nachstehender Abhandlung summarisch hervorgehoben sind; denn gewiss werden selbst diejenigen den Herrn Verfasser auf seinem Wege gern Schritt für Schritt, und nicht ohne Gewinn, begleiten, welche den theoretischen Standpunct desselben vielleicht nicht geneigt seyn möchten zu dem ihrigen zu machen.

Verhältniss chemischer Mischung zur Form.

(Fortsetzung von S. 320—350.)

2. *Ueber die chemische Verbindung der Körper,*

von

C. J. B. Karsten.

(Gelesen in der Akademie der Wissenschaften am 22. Dec. 1831.)

(Zweite Abhandlung.)

In der *ersten* Abhandlung „*über die chemische Verbindung der Körper*," welche ich vor einigen Jahren der K. Akademie vorgelegt habe *), suchte ich darzuthun, dass

*) *Abhandl. d. physik. Kl. d. K. Akad. d. W. zu Berlin aus d. J.* 1824. (Berlin 1826.) S. 1—38; dieselbe Abhandlung, aus welcher die vorstehende interessante Notiz über das Verhalten der Kupfer-Zinn-Legirungen beim Glühen entlehnt worden ist. *Schw.-Sdl.*

Digitized by Google

die chemische Verbindung nach *bestimmten* Verhältnissen, welche unabänderlichen Gesetzen unterworfen ist, ein besonderer Fall des allgemeinen Erfolges der Verbindung der Körper sey, welcher nicht von chemischen Verhältnissen abhängig, sondern in dem Wesen des *entstehenden* Körpers begründet ist. Diese Ansicht steht im Widerspruche mit derjenigen, welche den Erfolg einer jeden chemischen Verbindung von der Vereinigung der Körper nach bestimmten Verhältnissen dergestalt abhängig macht, dass die Verhältnisse der Mischung über das Wesen des entstehenden Körpers entscheiden. Bei der nothwendigen Wechselwirkung, welche zwischen der Mischung und dem Wesen des sich bildenden unorganischen Körpers Statt findet, möchte es ganz gleichgültig erscheinen, ob man die Mischung als die Ursache, und das Wesen des Körpers als die Wirkung derselben, oder umgekehrt, betrachtet; allein so wie jede Verwechselung von Ursache und Wirkung den Standpunct der Untersuchung verrückt, so hat auch die Ansicht: dass die Mischung das Bestimmende bei der Bildung der unorganischen Körper sey, zu Schlüssen geführt, welche mir nicht die richtigen zu seyn scheinen.

Schon früher habe ich ausführlicher entwickelt, dass die chemische Verbindung eine Vereinigung specifisch verschiedener Materien zu einem homogenen Ganzen, und dass überall da, wo die Gleichartigkeit der Materie erwiesen ist, eine chemische Verbindung vorhanden sey. Ferner habe ich zu zeigen versucht, dass die chemischen Eigenschaften der Körper, nämlich diejenigen, welche sich auf die innere Veränderung der Materie beziehen, und welche in ihren Aeusserungen eine unmittelbare Berührung der aufeinander wirkenden Körper ganz nothwendig voraussetzen, ohne Zwischenkunft des Wassers oder der Wärme völlig unbekannt seyn würden. Endlich glaube ich dargethan zu haben, dass Wasser und Wärme, die Mittel deren die Natur sich bedient, um Verbindungen und Scheidungen der Körper einzuleiten, nicht als Auflösungsmittel wirken, sondern als Erreger der Kräfte der Materie, indem, ohne eines von beiden Mitteln, die Kraftäusserung der Körper

Digitized by Google

nicht bis zu dem Grade gesteigert werden kann, dass eine wirkliche Vereinigung der sich berührenden Körper, welche wir eine chemische Verbindung nennen, erfolgen könnte.

Indem die Chemie, oder die Lehre von der Verbindung der Körper zu einem homogenen Ganzen, als eine reine Erfahrungswissenschaft, die Umstände untersucht, unter welchen sich die Körper überhaupt, durch Zwischenkunft des Wassers oder der Wärme, miteinander verbinden; indem sie die Gewichtsverhältnisse ausmittelt, in welchen die Vereinigung für jeden einzelnen Fall Statt findet; indem sie endlich die chemischen Eigenschaften des entstandenen Productes, nämlich diejenigen erforcht, welche mit seiner Zerstörung, oder mit der Aufhebung seines Daseyns, und nicht mit seiner Fortdauer, verknüpft sind, hat sie über die *Ursache* der Verbindung der Körper überhaupt, und nach den bestimmten Verhältnissen, unter welchen die Vereinigung Statt findet, keine Rechenschaft zu geben. Das Bedingende, oder der *Grund der Vereinigung*, muss nothwendig in der Natur der sich verbindenden Körper selbst gesucht werden; der sich bildende neue Körper kann die Möglichkeit der Verbindung an sich nicht bestimmen, wohl aber kann er unter besonderen Umständen einer Vereinigung nach unbestimmten Verhältnissen entgegen wirken. Es lässt sich im Voraus nicht bestimmen, welche Körper eine Verbindungsfähigkeit mit einander besitzen; die Erfahrung hat in jedem besonderen Fall darüber zu entscheiden. Ob sich ein Körper mit Wasser verbindet, ob er schmelzbar ist, ob er sich durch Zwischenkunft des Wassers oder der Wärme mit einem andern Körper vereinigt, darüber kann aus dem Wesen des Körpers an sich nicht geurtheilt, es kann auf sein chemisches Verhalten zu anderen Körpern nur analogisch geschlossen werden.

Man hat die Verbindungsfähigkeit eines Körpers mit einem andern die chemische Verwandtschaft genannt; ein Ausdruck, der den Erfolg der Erscheinung sehr treffend bezeichnet. In der That ist die Ursache, wesshalb nicht alle Körper eine Verbindungsfähigkeit zu einander zeigen,

Digitized by Google

so wenig bekannt, dass man immer auf die Aeusserungen einer uns ganz unbekannten Kraft zurück zu kommen genöthigt ist, wenn man den letzten Grund der Erscheinung angeben will. Die Unbestimmtheit jenes Ausdrucks ist es gerade, die ihn empfiehlt, indem sie dazu dient, uns von irrigen, oder wenigstens von einseitigen Vorstellungen über die Ursache der Verbindungsfähigkeit der Körper abzuhalten. Aber die chemische Verwandtschaft giebt sich nur als eine die Körper verbindende, und nicht als eine die Bestandtheile derselben trennende Kraft zu erkennen. Die Umstände, unter welchen sie sich zeigt, sind ganz allein von dem chemischen Verhalten der Körper zum Wasser oder zur Wärme abhängig, und wir sprechen einem Körper die Verbindungsfähigkeit mit einem andern aus dem Grunde noch nicht ab, weil wir die Vereinigung nicht bewerkstelligen können. Kieselerde und Manganoxydul lassen sich, einzeln und für sich allein, in der Hitze, welche wir in unseren Oefen hervorbringen, nicht schmelzen; gemeinschaftlich fliessen sie sehr leicht zu einem Glase. Wenn nun die Erfahrung zeigt, dass Kieselerde und Bittererde, die beide für sich allein in der Schmelzhitze unserer Tiegelöfen ebenfalls nicht schmelzbar sind, auch in Verbindung mit einander nicht geschmolzen werden können, so erblicken wir in diesem Verhalten nicht einen Mangel an chemischer Verwandtschaft zwischen der Kieselerde und der Bittererde, sondern wir finden die Ursache des verschiedenartigen Erfolgs in dem abweichenden Verhalten jener Körper in der Schmelzhitze. Wenn wir uns überzeugen, dass warmes Wasser eine grössere Menge von einem Körper auflöst als kaltes, so urtheilen wir nicht, dass der Körper zu dem warmen Wasser eine grössere Verwandtschaft habe, als zu dem kalten; eben so wenig als wir behaupten, dass ein Körper A eine grössere Verwandtschaft als B, zu dem Körper C desshalb besitze, weil A sich mit einer grössern Quantität von C, als B verbindet. Die chemische Verwandtschaft gilt uns nur als ein Ausdruck für die Verbindungsfähigkeit der Körper überhaupt, ohne auf die Um-

Digitized by Google

stände Rücksicht zu nehmen, unter welchen sie sich in der Erscheinung darstellt. Diese Umstände, nämlich die Bedingungen, unter welchen die Vereinigung erfolgt, und die Quantitäten, welche sich unter jenen Bedingungen mit einander verbinden lassen, ohne die Gleichartigkeit der Mischung zu stören, durch Versuche kennen zu lernen, ist der Gegenstand der *allgemeinen* Chemie, oder der Lehre von der Verbindung der Körper überhaupt. Eine Mischung hört aber auf, gleichartig zu seyn, sobald sie *theilweis* aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Ein solcher Uebergang kann entweder durch eine langsam erfolgende Verminderung des Auflösungsmittels, oder durch allmäliges Sinken der Temperatur hervorgebracht werden. In beiden Fällen wird die allgemeine Verbindung aufgehoben und es entstehen neue Verbindungen, deren Untersuchung ein Gegenstand für die *specielle* Chemie, oder für die Lehre von den chemischen Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen der Mischung, ist.

Man ist gewohnt, diesen *besondern* Fall der chemischen Verbindung der Körper für den eigentlichen Gegenstand der Chemie anzusehen, nicht allein, weil die Verbindungen nach unbestimmten Verhältnissen, mit wenigen Ausnahmen, nur bei einem flüssigen Zustande der Mischung bestehen können, sondern vorzüglich, weil nur die Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen der Mischung als Individuen zu betrachten sind, an welchen sich, durch ihre wechselseitige Einwirkung, die innere Veränderung der Materie mit Zuverlässigkeit erforschen lässt.

Wenn wir die uns unbekannte Kraft, welche die Ursache der chemischen Verbindung der Körper ist, mit dem Namen der chemischen Verwandtschaft bezeichnen, so kann es dieselbe Kraft nicht seyn, durch welche, aus einer flüssigen Mischung nach ganz unbestimmten Verhältnissen, eine Verbindung nach bestimmten Verhältnissen der Mischung abgeschieden wird. Die Kraft, welche diese Trennung bewirkt, strebt vielmehr der chemischen Verwandtschaft *entgegen*, und vergebens würde man sich bemühen, zwei so entgegengesetzte Erfolge aus den Wirkungen einer

Digitized by Google

und derselben Kraft zu erklären. Hat man, um die Trennung eines Körpers aus einer chemischen Mischung zu bezeichnen, die Namen: nähere und entferntere Verwandtschaft, eingeführt, so darf man nicht vergessen, dass der Ausdruck: Verwandtschaft, hier etwas ganz anderes als die Fähigkeit der Körper bezeichnet, sich chemisch mit einander zu verbinden. Die Kraft, durch welche eine chemische Verbindung aufgehoben, und durch welche aus einer unbestimmten Mischung ein Individuum, nämlich ein Körper von bestimmter Zusammensetzung hervorgerufen wird, muss von chemischen Verhältnissen eben desshalb unabhängig seyn, und sie muss, um mich des Ausdrucks zu bedienen, höher stehen als die chemischen Kräfte der Körper, welche eine allgemeine Verbindung zu bewirken streben, weil die Wirkungen der letzteren durch sie aufgehoben werden. Hätte *Berthollet*, bei seinen geistreichen Untersuchungen über die Wirkungen und Erfolge der chemischen Affinität, die Umstände schärfer ins Auge gefasst, unter welchen sich Verbindungen nach bestimmten Mischungsverhältnissen bilden: so würde er unbezweifelt zu dem Resultate gelangt seyn, dass der aus einer unbestimmten Mischung sich ausscheidende Körper, nach den verschiedenen Umständen unter welchen er sich bildet, die Verhältnisse der Mischung bestimmt. *Den Act der Bildung eines unorganischen Körpers, insofern er als ein Individuum aus einer unbestimmten Mischung ausgeschieden wird, unter die Herrschaft chemischer Kräfte zu stellen, heisst nicht weniger, als die Bildung und die Fortbildung eines organischen Körpers aus seinen Bestandtheilen erklären zu wollen.* Mag die Verschiedenheit zwischen den organischen und unorganischen Körpern auch noch so gross seyn, so wird die Kraft, welche man bei den ersteren den Bildungstrieb und die Lebenskraft genannt hat, bei den letzteren doch ein Analogon finden müssen, um die Entstehung eines Individuums, d. h. eines Körpers von bestimmten Verhältnissen der Mischung, welche einer chemischen Vereinigung nach ganz unbestimmten Verhältnissen entgegen strebt, erklären zu können.

Digitized by Google

Ganz im Widerspruche mit der Ansicht, dass das Bestimmende zur Annahme eines bestimmten Mischungsverhältnisses des entstehenden unorganischen Körpers in diesem selbst, und nicht in den Substanzen zu suchen sey, aus welchen er gebildet wird, ist die Voraussetzung, dass das Wesen des Körpers durch die Mischung, nämlich durch die Form seiner Bestandtheile, erkärt werden müsse. Bei dieser Voraussetzung wird die Form des Körpers von jeder physikalischen und chemischen Eigenschaft desselben völlig unabhängig, denn die Bedingungen zu seiner äussern Gestalt liegen nicht in ihm selbst, sondern in den Bestandtheilen, aus welchen er zusammengesetzt ist. Was also das Wesentliche eines Körpers ist, wodurch er sich als Individuum physikalisch von jedem andern unterscheidet, das ist ihm nach dieser Lehre nicht eigenthümlich, sondern erborgt von den Bestandtheilen.

Beide Hypothesen, sowohl diejenige, welche das Bestimmende zur Annahme bestimmter Mischungsverhältnisse in den Körpern selbst findet, als diejenige, welche die Körper aus Atomen ihrer Bestandtheile zusammenfügt, und dadurch die Zusammensetzung nach bestimmten Verhältnissen als eine nothwendige Folge ableitet, läugnen nicht eine gewisse Abhängigkeit der Eigenschaften des neu entstandenen Körpers von seiner chemischen Zusammensetzung, allein es ist bis jetzt noch nicht gelungen, die Eigenschaften des Körpers aus seiner Zusammensetzung zu erklären. Setzt man die Körper aus Atomen zusammen, so begreift man leicht, wie aus der bestimmten Verbindung derselben bestimmte Verhältnisse der Mischung entstehen müssen. Bei der entgegengesetzten Lehre lässt sich das Gesetz der Nothwendigkeit einer bestimmten Mischung nicht anders, als in dem Körper selbst, also ganz übereinstimmend mit den Bildungen in der organischen Natur, auffinden. Die Atomenlehre ist genöthigt, auf den Begriff von Elementen, also auf den Begriff von einem Gegenstande, zurückzugehen, dessen Wirklichkeit sich niemals in der Erfahrung erweisen lässt; sie muss diese Elemente mit anderen zu neuen Atomen, und diese abermals mit anderen

Digitized by Google

Atomen verbinden, um zu mehr zusammengesetzten Atomen zu gelangen, welche ihr als das Material dienen, aus welchem sie die Körper zusammenfügt. Verhält es sich aber so mit den Bildungen der unorganischen Körperwelt, so leuchtet es ein, dass das specifische Gewicht des Körpers ganz nothwendig das mittlere seiner Atome seyn muss; aber es lässt sich nicht begreifen, warum die Eigenschaften des neu gebildeten Körpers häufig von denen seiner Bestandtheile ganz verschieden sind, da sie doch die mittleren von diesen seyn müssten, indem der Körper immer nur ein Gemenge von Atomen bleibt, wenn diese auch in unbegreiflicher Kleinheit vorausgesetzt werden.

Weder die atomistische noch die demselben entgegengesetzte Lehre können den Grund der Veränderungen angeben, welche die Eigenschaften der Körper in ihrer Verbindung mit einander erleiden. Es lässt sich die Ursache nicht auffinden, warum einige Körper durch ihre Vereinigung mit Sauerstoff alkalische, andere saure Reaction zeigen. Diess saure oder alkalische Verhalten richtet sich eben so wenig, als die Oxydabilität, oder das specifische Gewicht des elementaren Substrats, nach der Menge des Sauerstoffes, mit welchem sich das letztere verbindet. Andere Eigenschaften, die dem neu gebildeten Körper zukommen, sind mit atomistischen Ansichten noch weniger vereinbar. Wie kann durch das Zusammenfügen von flüchtigen Atomen ein feuerbeständiger und von feuerbeständigen Atomen ein flüchtiger Körper — durch das Zusammenfügen von unschmelzbaren und von strengflüssigen Atomen ein leichtflüssiger — durch das Zusammenfügen von leichtauflöslichen Atomen ein unauflöslicher Körper gebildet werden? Einige Körper werden durch Verbindung mit Sauerstoff feuerbeständiger, wie die Metalle der Alkalien, Zink, Kadmium u. s. f.; andere hingegen, die durchaus feuerbeständig sind (Kohle), werden flüchtig, wenn sie sich mit Sauerstoff vereinigen; noch andere (Arsenik, Antimon, Mangan) sind in einem Verbindungsverhältniss mit Sauerstoff leicht, in einem andern Mischungsverhältnisse schwer oder gar nicht zu verflüchtigen. Zwei flüchtige Körper (Zink und

Digitized by Google

Schwefel) werden durch die Verbindung mit einander durchaus feuerbeständig. Ein feuerbeständiger Körper (Eisen, Blei, Silber u. s. f.) fixirt den flüchtigen (Schwefel). Ein flüchtiger Körper (Schwefel) macht einen feuerbeständigen (Kohle) flüchtig. Ein höchst strengflüssiger Körper (Eisen) wird durch Verbindung mit einem unschmelzbaren (Kohle) ziemlich leichtflüssig. Kali und Weinsteinsäure, zwei Substanzen, die beide äusserst leicht auflöslich sind, geben, in einem gewissen Verhältnisse mit einander verbunden, ein sehr schwerauflösliches Salz. Baryterde und Schwefelsäure stellen eine ganz unauflösliche Verbindung dar. Chlor giebt mit einigen Metallen ganz unauflösliche, mit anderen an der Luft zerfliessende Verbindungen. Aehnliche Beispiele eines sehr verschiedenartigen Verhaltens der Feuerbeständigkeit, Schmelzbarkeit und Auflöslichkeit der entstehenden Verbindungen lassen sich leicht in grosser Anzahl häufen. Wie stimmt aber diess Verhalten mit der atomistischen Ansicht über die Zusammensetzung der Körper? Wie ist die einfache Erscheinung zu erklären, dass die Auflöslichkeit der mehrsten im Wasser auflöslichen Körper nach den Temperaturen veränderlich ist, indem sich die Menge der Wasseratome durch Temperaturveränderung weder vermehrt noch vermindert? Warum vermag Wasser, welches mit irgend einem Salze vollkommen gesättigt ist, noch ein anderes aufzulösen, ohne von dem zuerst aufgelösten etwas abzugeben, wie es doch nothwendig geschehen müsste, weil kein freies Wasseratom in der Salzauflösung mehr vorhanden ist?

Lassen wir indess diese Schwierigkeiten, welche sich der Annahme von Atomen, aus welchen die unorganischen Körper zusammengesetzt seyn sollen, entgegenstellen, unberücksichtigt, und wenden wir uns zu der nähern Betrachtung der Individuen, deren sich stets gleichbleibendes Mischungsverhältniss die atomistische Vorstellung in einem hohen Grade zu begünstigen scheint. Die Anhänger der atomistischen Lehre haben es derselben zu einem hohen Verdienst angerechnet, dass man durch die Atomenlehre zu der Kenntniss der bestimmten Mischungsverhältnisse gelangt sey; sie haben in

Digitized by Google

dem Gesetze der bestimmten Verbindungsverhältnisse einen überzeugenden Beweis für die Richtigkeit der Atomistik zu finden geglaubt. Der Chemiker, welcher auf die Verbindung der Körper nach bestimmten Verhältnissen zuerst aufmerksam machte, war aber von atomistischen Vorstellungen sehr weit entfernt, und es bedarf nicht der Erwähnung, dass bei der ganzen Lehre von der Verbindung der Körper nach bestimmten Verhältnissen, keine einzige Thatsache an Körperatome erinnert. Wohl aber begreift man, dass die wohlbegründete Lehre von den bestimmten Mischungsverhältnissen, in dem Augenblick *aufhört*, ein Gegenstand der reinen Erfahrung zu seyn, als man die ihr ganz fremdartige Vorstellung von Atomen mit in ihr Bereich bringt. Eine solche absichtliche Verwechselung der Begriffe von Mischungsgewichten und Atomengewichten wird zwar in so fern gleichgültig erscheinen, als man sich des Zahlenwerthes, welchen man den Körpern beilegt, je nachdem man sie als aus einem oder aus mehreren Atomen bestehend betrachtet, nur allein zur bequemen Berechnung der Verbindungsverhältnisse der Körper bedient; allein sie erhält eine ernstere Seite, wenn man aus diesen Zahlen einen tiefern Blick in das noch unenthüllte Wesen der Körper selbst zu machen vermeint. Wäre die Voraussetzung wirklich die richtige, dass die Mischungsgewichte die Körperatome bezeichnen, so würde sich vor unseren Augen die wunderbarste Ordnung, und eine Harmonie in den Zahlen entfalten, welche über das Wesen der Körper den überraschendsten Aufschluss zu geben vermöchte. Aber ohne alle Bedeutsamkeit mahnen uns die Zahlen, welche die sogenannten Atomengewichte der Körper ausdrücken, nur daran, dass wir sehr weit davon entfernt sind, darin die Ursache der Verschiedenartigkeit der Materie aufzufinden. Sie zeigen uns, dass der Grund zu den verschiedenen Verbindungsverhältnissen ungleich tiefer liegen muss, als in den hypothetisch angenommenen Atomen.

Am wenigsten wird die Ansicht von der Zusammensetzung der Körper aus Atomen durch die räumlichen Verhältnisse der Mischung begünstigt, welche sich durch das

Digitized by Google

specifische Gewicht offenbaren. Dass der zusammengesetzte Körper das mittlere specifische Gewicht seiner Bestandtheile besitzen muss, ist eine ganz nothwendige Folge der atomistischen Vorstellungsart, wie sehr man auch bemüht seyn mag, den entgegengesetzten Erfolg aus der Anordnung, nämlich aus der verschiedenen Lage der Atome gegen einander, zu erklären. Immer liegen die Körperatome nur *neben* einander, und wenn diese Nebeneinanderlagerung bald in dieser, bald in jener Folgeordnung statt fände, so würde daraus wohl ein verschiedenes räumliches Verhältniss, aber keinesweges eine Abweichung von dem mittlern specifischen Gewichte der Bestandtheile begreiflich werden. Zu behaupten, dass die Körperatome, indem sie durch ein regelmässiges Nebeneinanderliegen den möglichst kleinsten Raum einnehmen, auch ein grösseres specifisches Gewicht, und indem sie weniger regelmässig abgelagert sind und daher einen grösseren Raum ausfüllen, auch ein geringeres specifisches Gewicht des zusammengesetzten Körpers herbeiführen: — heisst eben so viel, als irgend einem festen Körper, welcher durch Zerkleinerung einen ungleich grössern Raum als vorher einnimmt, im zerpulverten oder zerkleinerten Zustand ein geringeres specifisches Gewicht als vor seiner Zertheilung zuzuschreiben. Wenn sich also auch, durch Annahme von leeren Räumen (welche der Einbildungskraft jede Freiheit gestatten, aber auch jeder weitern Nachforschung nach der Ursache der Veränderung räumlicher Verhältnisse bei den chemischen Verbindungen der Körper ein Ende machen) die Möglichkeit einsehen lässt, wie durch die verschiedenartige Anordnung in der Lage der Atome, bald eine Expansion, bald eine Contraction der Mischung bewirkt werden könnte: so würde doch eine Abweichung von dem mittlern specifischen Gewicht ihrer Bestandtheile daraus niemals zu erklären seyn. Schon die einfache Thatsache, dass zwei Körper, indem sie sich chemisch mit einander verbinden, in einem ganz andern Verhältniss verdichtet werden, als die specifischen Gewichte ihrer Bestandtheile es erwarten lassen, muss nothwendig zu dem Schlusse führen, dass der Körper

Digitized by Google

aus nebeneinander gelagerten Atomen, von denen er Form und Eigenschaften entlehnen soll, nicht zusammengefügt seyn kann, sondern dass durch die chemische Verbindung ein neuer Körper entsteht, zu dessen Form, Mischungsverhältniss, specifischem Gewicht, physikalischem und chemischem Verhalten, die Bedingungen in seiner eigenthümlichen Natur gesucht und gefunden werden müssen.

Das specifische Gewicht eines Körpers drückt den Grad aus, mit welchem er einen Raum von bestimmtem Inhalt erfüllt. Dieser Grad der Raumerfüllung wird bei einem und demselben Körper nothwendig unveränderlich seyn, obgleich es möglich ist, dass zwei specifisch verschiedene Körper einerlei specifisches Gewicht besitzen. So lange das specifische Gewicht eines Körpers nicht bekannt ist, bleibt auch die Kenntniss von ihm mangelhaft, eben weil die eigenthümliche Natur eines jeden Körpers nicht ohne ein bestimmtes und unabänderliches specifisches Gewicht gedacht werden kann. Dass der Diamant und der Graphit zwei, in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten durchaus verschiedene Körper seyn müssen, ergiebt sich aus der grossen Verschiedenheit ihres specifischen Gewichts, obgleich wir wissen, dass beide reines Kohlenmetall, folglich beide in ihrer chemischen Zusammensetzung gar nicht verschieden sind. Die Kenntniss von dem specifischen Gewichte des Körpers allein würde jedoch über das Wesen desselben keinen Aufschluss zu geben vermögen, denn es sind ausser dem specifischen Gewicht auch seine übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften, welche durch die eigenthümliche Natur eines jeden Körpers bestimmt werden. Desshalb lässt sich von einer blosen Vergleichung der specifischen Gewichte der Körper kein Aufschluss über den Grund der Verschiedenartigkeit ihrer Natur erwarten. Anders verhält es sich, wenn die Untersuchung angestellt wird, welche Veränderungen das specifische Gewicht eines Körpers dann erleidet, wenn er sich in bestimmten Verhältnissen chemisch mit einem andern verbindet, und wenn wir prüfen, ob diese Veränderungen des specifischen Gewichtes des Körpers für *verschiedene*

Digitized by Google

Körper, mit denen er (unter Voraussetzung gleicher chemischer Mischungsverhältnisse) vereinigt wird, in einem gleichen, oder in einem ungleichen Grade statt finden. Ob ein Körper C, der mit einem andern A verbunden wird, in dieser Verbindung dasselbe Verdichtungsverhältniss beobachtet, als in der Verbindung mit einem Körper B, in so fern AC und BC auf einerlei Verbindungsstufe stehen, lässt sich zwar nur durch die Erfahrung ermitteln; weil aber das Verdichtungsverhältniss eine nothwendige Folge von der eigenthümlichen Natur der Verbindungen AC und BC seyn muss, so darf man schon ohne Versuch im Voraus erwarten, dass die Uebereinstimmung, oder die Verschiedenheit des Verdichtungsverhältnisses, oder des Grades der Raumerfüllung, mit den übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften jener Verbindungen in einem bestimmten Zusammenhange stehen wird. Dieser Zusammenhang ist in der That mit einer solchen Zuverlässigkeit vorauszusetzen, dass er auch dann nicht geläugnet werden kann, wenn es bis jetzt noch nicht gelungen ist, ihn speciell nachzuweisen. Ganz besonders lässt es sich erwarten, dass die Verschiedenheit des Verdichtungsverhältnisses einen Einfluss auf die Stellung und auf die Dimensionen der Axen des Krystalles ausüben, oder dass sich ein Zusammenhang zwischen dem specifischen Gewicht und der Krystallform der zusammengesetzten Körper auffinden lassen wird. Die Untersuchungen, welche ich darüber angestellt habe, geben zwar nur ein unbestimmtes Resultat, indess darf die Hoffnung nicht aufgegeben werden, den angedeuteten Zusammenhang zwischen specischem Gewicht und Form der nach bestimmten Mischungsverhältnissen zusammengesetzten Körper, einmal auszumitteln. Dass die Resultate der ersten Versuche zur Vergleichung des wirklichen mit dem durch die Berechnung sich ergebenden specifischen Gewichte der Körper in ihren Verbindungen mit einander nicht so glänzend ausfallen, dass der Experimentator dadurch für die grosse Mühe entschädigt wird, welche diese Untersuchungen erfordern, kann nicht befremdend seyn, wenn man berücksichtigt, wie leicht sich kleine Irrthümer in der

Digitized by Google

Bestimmung der specifischen Gewichte der Körper einschleichen, welche einen wesentlichen Einfluss auf die Berechnung der Verdichtungsverhältnisse ausüben und die Resultate der Untersuchung dergestalt verdunkeln, dass sich bei der Vergleichung der aufgefundenen Zahlen keine Gesetzmässigkeit, die doch unbezweifelt vorhanden ist, deutlich erkennen lässt. Es sind nicht allein die Schwierigkeiten, welche bei der richtigen Bestimmung des specifischen Gewichtes des Körpers mit unseren jetzigen Apparaten kaum überwunden werden können, sondern weit mehr noch sind es die Hindernisse, welche aus der Beschaffenheit der Körper selbst, deren specifisches Gewicht bestimmt werden soll, hervorgehen. Bei den so genannten elementaren Körpern muss man von ihrer vollkommenen Reinheit, und bei den zusammengesetzten Körpern ausserdem auch davon überzeugt seyn, dass das vorausgesetzte Verbindungsverhältniss wirklich ganz genau vorhanden ist. Ich glaube mich nicht zu irren, wenn ich die Hoffnung ausspreche, dass man einst über die Natur der zusammengesetzten Körper eine richtigere und klarere Ansicht erhalten wird, wenn es gelingen sollte, die Verdichtungsverhältnisse ihrer Bestandtheile zu bestimmen. Dazu wird aber als nothwendige Bedingung eine solche Vervollkommnung unserer Apparate erfordert, dass die specifischen Gewichte der Körper mit der grössten Schärfe ermittelt werden können. Die grossen Abweichungen in den Angaben der specifischen Gewichte, besonders der chemisch einfachen und der künstlich zusammengesetzten Körper — Abweichungen, die häufig mehrere Zehntheile, zuweilen sogar eine ganze Einheit und darüber betragen — beweisen genügend, wie schwierig die Bestimmung und wie nothwendig es ist, sich nicht auf fremde Angaben zu verlassen, sondern bei den Untersuchungen über die Verdichtungsverhältnisse nur den eigenen Beobachtungen zu vertrauen. Indem ich dieses ausspreche, begebe ich mich natürlich jedes Anspruches auf das unbedingte Vertrauen zu den folgenden Gewichtsbestimmungen; denn ich habe im Laufe meiner länger als ein Jahr fortgesetzten Beobachtungen nur zu oft erfahren,

Digitized by Google

dass es, ungeachtet aller Vorsichtsmassregeln, bei manchen Verbindungen fast nur als ein Zufall zu betrachten ist, wenn das specifische Gewicht eines und desselben Körpers bei der Wiederholung des Versuches bis auf 1 oder 2 Hundertheile übereinstimmend gefunden wird.

Bei der Gewichtsbestimmung habe ich mich einer von *Pistor* mit bekannter Sorgfalt gearbeiteten Waage bedient, welche bei einer Belastung von 10 Grammen noch mit $\frac{1}{2}$ Milligramm einen deutlichen Ausschlag giebt. Das Grammengewicht von Platin ist ebenfalls von Hrn. *Pistor* gearbeitet. Bur Bestimmung der Temperatur diente ein von *J. G. Greiner* jun. sehr sorgfältig gearbeitetes Thermometer, an welchem sich halbe Zehntheile eines *Reaumur*'schen Thermometergrades sehr deutlich ablesen lassen. Zur Bestimmung des Gewichtes der pulverförmigen und der im Wasser auflöslichen Körper ward, in Ermangelung eines zuverlässigern, der von *Leslie* angegebene Apparat, angefertigt von *J. G. Greiner* jun., angewendet. Die Bestimmung des Luftdruckes für die Zeit der jedesmaligen Beobachtung geschah vermittelst des bekannten *Pistor*'schen Gefäss-Barometers. Alle Gewichtsbestimmungen sind auf einerlei Temperatur, nämlich auf die Temperatur von 0° Reaum. reducirt worden. Der *Leslie*'sche Apparat hat bekanntlich die Einrichtung, dass eine Correction für die Temperatur nicht nöthig ist, sobald man das Gewicht des reinen Wassers von einer bestimmten Temperatur kennt, welches dem durch den Apparat aufgefundenen Volum des Körpers entspricht, dessen specifisches Gewicht gesucht wird. Die Anwendung dieses Apparats erfordert indess, ungeachtet seiner Einfachheit, eine grosse Uebung und eine oft wiederholte Beobachtung bei verschiedenen Barometerständen, um die Ueberzeugung zu erhalten, dass die Fehler in der Raumbestimmung nicht grösser als 1 oder $1\frac{1}{2}$ Hunderttheile ausfallen. Eine grössere Genauigkeit scheint mir kaum erreichbar zu seyn. Die Ursache ist darin zu suchen, dass die Höhe des Quecksilberstands in der Röhre nur nach halben Linien unmittelbar abgelesen werden kann, und nach Zehntheilen der Linie abgeschätzt

Digitized by Google

werden muss. Durch häufige Versuche wird das Auge zwar sehr geübt, allein der Vorwurf einer unvollkommenen Beobachtung bleibt nicht minder gegründet. Um den Beobachtungsfehler zu vermindern, habe ich das Volum eines und desselben Körpers 8, 10 bis 12 Mal bei verschiedenen Barometerständen bestimmt und nur die übereinstimmenden Beobachtungen ausgewählt, deren mittlerer Durchschnitt das Resultat der unten anzugebenden Zahlen ist. Eine wesentliche Verbesserung glaube ich dem Apparat dadurch gegeben zu haben, dass ich den zu untersuchenden Körper nicht unmittelbar in den zur Aufnahme desselben bestimmten Raum bringe, sondern dass ich einen kleinen Glascylinder anwende, der in jenen Raum hineingestellt wird. Dadurch wird es möglich, das Gewicht des zu untersuchenden Körpers mit der grössten Schärfe zu bestimmen, welches nicht möglich ist, wenn der abgewogene Körper in den Raum hineingeschüttet werden muss. Wer sich dieses Apparates zu Gewichtsbestimmungen bedient, wird andere durchaus erforderliche Vorsichtsmassregeln leicht selbst bei dem häufigen Gebrauche des Instruments auffinden, wesshalb ich die Anführung derselben übergehen kann. In allen Fällen, in welchen es statthaft war, das specifische Gewicht des Körpers durch den *Leslie*'schen Apparat und zugleich in gewöhnlicher Art zu bestimmen, ist dieses geschehen, um eine Controle für beide Methoden zu erhalten. Ich habe dabei gefunden, dass die Gewichtsbestimmung durch den *Leslie*'schen Apparat sehr häufig etwas grösser ausfällt, als bei der gewöhnlichen Methode, wovon der Grund darin besteht, dass der zu untersuchende Körper bei dem Gebrauche des *Leslie*'schen Apparats in einem zerkleinerten Zustand angewendet werden muss. Regulinische Metalle, Schwefelmetalle und viele krystallisirte Verbindungen enthalten kleine Höhlungen, in welche das Wasser bei der gewöhnlichen Methode der Gewichtsbestimmung nicht eindringt, so dass die durch den *Leslie*'schen Apparat aufgefundenen Gewichte offenbar die richtigeren sind. Alle Verbindungen, die leicht an der Luft zerfliessen, geben indess mit jenem Apparate nur sehr un-

Digitized by Google

zuverlässige Gewichtswerthe. Solche Körper habe ich zur Zeit der grössten Lufttrockenheit abgewogen und die Volumenbestimmung möglichst schnell zu machen gesucht; aber ich gestehe gern, dass die gefundenen Gewichte nur annähernd richtig seyn werden. Andere Körper, welche die Feuchtigkeit aus der Atmosphäre begierig anziehen, besitzen die Eigenschaft, eine grössere oder geringere Quantität atmosphärischer Luft in sich aufzunehmen, wenn sie durch Erhitzung von der Feuchtigkeit befreit werden. Diese Luftabsorption erfolgt in dem Augenblicke des Glühens, so dass die Luft die Poren ausfüllt, welche das Wasser vorher einnahm. Lässt man die frisch geglüheten Körper nur kurze Zeit an der Luft liegen, so wird die absorbirte Luft schon während des Erkaltens wieder durch die Feuchtigkeit der Atmosphäre verdrängt. Von diesen Körpern kann das specifische Gewicht durch den *Leslie*'schen Apparat gar nicht bestimmt werden. Die Kohle und die Thonerde sind unter den von mir untersuchten Körpern diejenigen Substanzen, welche die Fähigkeit, die Feuchtigkeit, und beim Austreiben derselben durch Glühen, die Luft zu absorbiren, im höchsten Grade besitzen. Das Graphit ist von dieser Eigenschaft ganz frei, die Thonerde aber erst alsdann, wenn sie durch die heftigste Weissglühhitze in einen halbverglassten Zustand versetzt worden ist. Fast alle fein zerpulverte Körper besitzen die Eigenschaft, die Luft zu absorbiren und die absorbirte Luft, wenn sie — wie es bei dem *Leslie*'schen Apparate geschieht — in einen mit verdünnter Luft erfüllten Raum gebracht werden, im Verhältnisse der Dichtigkeit der sie umgebenden Atmosphäre, wieder zu entlassen. Die absorbirte Luft wird indess bei den mehrsten pulverförmigen Körpern durch starkes Erhitzen ausgetrieben, so dass die Volumenbestimmung ohne Hinderniss geschehen kann. Es ist jedoch rathsam, die Beobachtung möglichst schnell zu machen, weil man sonst eine Luftabsorption in dem Apparate zu befürchten hat, und dann das Volumen des Körpers grösser, folglich sein specifisches Gewicht geringer findet, als es wirklich ist. Bei den Angaben der specifischen Ge-

Digitized by Google

wichte habe ich den Grad des Vertrauens, den die gefundenen Zahlen mir zu verdienen scheinen, gewissenhaft bemerkt. Ueberhaupt aber hat es mir nöthig geschienen, bei jedem Körper, dessen specifisches Gewicht ich bestimmt habe, die Art, wie er dargestellt, oder den Zustand, in welchem er angewendet ward, getreu anzuführen, um die Quelle des Irrthums, wenn ein solcher stattgefunden, künftig leichter aufzufinden.

Zur Berechnung des mittlern specifischen Gewichts eines aus zwei Bestandtheilen A und B zusammengesetzten Körpers diente die bekannte Formel $c' = \frac{(m+n)\,a\,b}{m\,b+n\,a}$, worin c' das zu berechnende mittlere specifische Gewicht der Verbindung C; a und b die specifischen Gewichte der Bestandtheile A und B, und m und n die zu A und B gehörenden chemischen Mischungsgewichte ausdrücken. Bei den Mischungsgewichten sind zwar immer die von *Berzelius* bestimmten Mischungsverhältnisse zum Grunde gelegt, aber ich habe dennoch bei jedem zusammengesetzten Körper, die Werthe von m und n, welche bei den Berechnungen angewendet wurden, mit angegeben, um die Richtigkeit der gefundenen Werthe nöthigenfalls prüfen zu können, welches mir desshalb nöthig schien, weil man auch bei den bekanntesten Verbindungen (bei den Schwefelmetallen) den Werth von c', oder das durch Rechnung sich ergebende mittlere specifische Gewicht des Körpers, bei den verschiedenen Autoren und Experimentatoren sehr verschieden angegeben findet, und in Ermangelung aller Angaben nicht wissen kann, welche Werthe für a und b, und welche Werthe für m und n bei den Rechnungen zum Grunde liegen. Für das wirkliche, oder vielmehr für das durch den Versuch ausgemittelte specifische Gewicht des zusammengesetzten Körpers C, habe ich die Bezeichnung c gewählt. Die Differenz $c' - c$ wird nur für den Fall $= 0$ seyn, wenn weder Expansion noch Contraction bei der Verbindung von A mit B Statt findet; sie wird positiv, wenn eine Expansion, negativ, wenn eine Contraction der Mischung eintritt. Einen weitern Aufschluss erhält man

Digitized by Google

aber nicht durch die Kenntniss des Verhältnisses $c' : c$, und es wird daraus allein nicht einleuchtend, welche Veränderungen im specifischen Gewichte die Bestandtheile A und B vor und nach der Mischung erleiden. Um diese Veränderungen kennen zu lernen, ist es nöthig, aus dem durch die Beobachtung ausgemittelten c, das specifische Gewicht b des einen Bestandtheils B aufzusuchen, während für den andern A das wirkliche specifische Gewicht a desselben unverändert beibehalten wird; b ist dann bekanntlich $= \frac{nac}{(m+n)a-mc}$, jedoch nur unter der ganz unrichtigen Voraussetzung, dass der Bestandtheil B allein eine Expansion oder Contraction erleidet, während der Bestandtheil A sein specifisches Gewicht in der Verbindung $A+B$ unverändert beibehält. Unter derselben Voraussetzung wird sodann der Werth von $a = \frac{mbc}{(m+n)b-nc}$ für das wirkliche specifische Gewicht b von B aufgesucht, um auf diese Weise zwei Werthe für a und eben so viel für b zu erhalten, welche die Grenzen des Maximi und Minimi des specifischen Gewichtes bezeichnen. Bei vielen Verbindungen lassen sich indess diese Grenzen nicht aufsuchen, weil das specifische Gewicht des einen Bestandtheils B gar nicht bekannt ist. Bei allen Oxyden z. B. ist das wirkliche specifische Gewicht des Sauerstoffes, bei den mehrsten Verbindungen der Basen mit Säuren das specifische Gewicht der wasserfreien Säure ganz unbekannt. Desshalb lässt sich auch von diesen Verbindungen das mittlere specifische Gewicht nicht berechnen und mit dem wirklich aufgefundenen nicht vergleichen. Bei diesen Verbindungen wird es vor der Hand genügen müssen, die verschiedenen Werthe von b kennen zu lernen, je nachdem man die Basis A verändert, wobei indess die verschiedenen Verbindungen $A+B$ immer so gewählt werden müssen, dass sie auf einerlei Verbindungsstufe stehen. Die Werthe von a und b, welche sich durch Berechnung aus c, nämlich aus dem *wirklichen* specifischen Gewichte der Mischung, unter der allerdings unrichtigen aber nicht abzuändernden Voraussetzung ergeben, dass für a das specifische Gewicht b von B, und

Digitized by Google

für b das specifische Gewicht a von A unverändert bleibt, bezeichne ich mit a und β und nenne das Verhältniss von $a : \alpha$, so wie das von $b : \beta$, das Verdichtungsverhältniss von A und von B in der Mischung $A + B$.

Nachweisung der Körper, deren specifisches Gewicht c durch Beobachtungen bestimmt worden ist *).

I. *Einfache Körper.*

Die Werthe von c für *Iod*, *Chlor*, *Brom*, *Kalium*, *Natrium* und *Wolfram* sind nicht von mir bestimmt worden.

1) *Kohlenmetall.* Reiner Graphit aus dem Eisenhochofen, der unter der Muffel ohne allen Rückstand verbrennt. 2,3285.

2) *Schwefel.* Natürlicher Schwefelkrystall; scharfes Oktaëder, mit der Abstumpfung der scharfen Endkante und mit den Flächen des 3fach stumpfern Oktaëders. Durchaus frei von allen Beimischungen oder Beimengungen. 2,05001. — Derselbe Krystall, im verschlossenen Porcellangefäss geschmolzen. 1,9889.

3) *Quecksilber.* Durch Destillation des Zinnober mit $\frac{1}{4}$ Stabeisen dargestellt. 13,5592.

4) *Blei.* Reines krystallisirtes salpetersaures Bleioxyd im Porcellantiegel geglüht und das erhaltene Oxyd demnächst durch Kohle reducirt. 11,3388.

5) *Silber.* Aus der wässerigen Auflösung des salpetersauren Silberoxyds durch reines Kupfer niedergeschlagen. 10,4282.

6) *Wismuth.* Durch Reduction des basisch salpetersauren Wismuthoxyds im Kohlentiegel. 9,6542.

7) *Kupfer.* Raffinirtes Kupfer aus einer französischen Fabrik, in welchem nicht die mindeste Spur einer Beimischung von anderen Metallen, oder von Kohle, und eben so wenig eine Beimengung von Kupferoxydul aufzufinden war, und welches daher zum Goldplattiren in den hiesigen Fabriken angewendet wird. 8,7210.

*) Die Werthe für c welche mir ganz zuverlässig zu seyn scheinen, sind unbezeichnet geblieben; die weniger zuverlässigen mit einem, und diejenigen Werthe, welche am wenigsten Vertrauen verdienen, mit zwei Sternen bezeichnet worden.

Digitized by Google

8) *Kadmium.* Durch Reduction des kohlensauren Kadmiumoxyd, welches aus reinem Schwefelkadmium dargestellt war. 8,6855.

9) *Eisen.* Das reinste weiche Stabeisen, welches, ausser einer Spur von Kohle, keine fremdartige Beimischung enthielt. 7,7900*. — Die Unzuverlässigkeit hat ihren Grund in der Beschaffenheit des Eisens, indess wird sich der gefundene Werth von c von dem wirklichen nur höchst unbedeutend entfernen.

10) *Zinn.* Reines Zinn, durch Salpetersäure in Oxyd umgeändert, und dieses im Kohlentiegel reducirt. 7,2905.

11) *Zink.* Durch die wässerige und mit etwas überschüssiger Säure versetzte Auflösung des Zinkvitriols ward ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelammoniak zersetzt und aus dem Schwefelzink basisch kohlensaures Zinkoxyd dargestellt, welches zu Metall reducirt ward. 6,9154.

12) *Antimon.* Durch Schmelzen des *Regulus antimonii martialis* mit Schwefelantimon. 6,7006.

13) *Arsenik.* Durch Sublimation des im Grossen aus Arsenikalkies gewonnenen regulinischen Arsenik. 5,6281.

14) *Titan.* Die Titankrystalle in der Schlacke, welche auf der Königshütte in Oberschlesien beim Verschmelzen der Eisenerze abfällt, wurden zuerst durch Ausklauben von dem anhangenden regulinischen Eisen, von dem Schwefeleisen und von den Schlackentheilen, möglichst befreit, alsdann aber wiederholt mit Salzsäure und demnächst mit Königswasser in der Siedhitze behandelt. Weil sich die Schlacke in ihrer Zusammensetzung von der eines einfachen Silicates nicht sehr entfernt, so löst sie sich vollständig in Säuren auf und das Titan lässt sich vollkommen rein darstellen. 5,28001.

II. *Schwefelmetalle.*

Die Werthe von c für *Schwefelkohle* ($m = 1{,}577$ für $a = 2{,}3285$ und $n = 84{,}23$ für $b = 2{,}05$) ferner für *Schwefelchlor* im Minimo des Schwefelgehalts (m(Chlor)$= 68{,}9$ und n (Schwefel) $= 31{,}1$) so wie auch für *Schwefelchlor* im Maximo des Schwefelgehalts ($m = 52{,}5$ und $n = 47{,}5$) sind nicht von mir bestimmt worden.

1) *Zinnober.* Aus der wässerigen Auflösung des Sublimats durch Schwefelammoniak niedergeschlagen. Der sorgfältig getrocknete Niederschlag in einem Glaskölbchen, dessen Hals zu einer feinen Spitze ausgezogen ward, zuerst bis zum Glühen erhitzt, sodann die Spitze zugebla-

Digitized by Google

sen und die Hitze bis zum Sublimiren des Zinnober verstärkt. 8,0602 ($m = 86{,}32$. $n = 13{,}68$) — Der schwarze Niederschlag aus Kalomel ist ein Gemeng aus Zinnober und Quecksilber, aus welchem sich die Quecksilberkügelchen schon beim Trocknen des Niederschlags in einer Temperatur von = 25° R. absondern.

2) *Bleiglanz.* Aus der wässerigen Auflösung des reinen salpetersauren Bleioxyd, durch Schwefelammoniak niedergeschlagen. Der getrocknete Niederschlag ward in einem Glaskölbchen, dessen Hals zu einer sehr feinen Spitze ausgezogen worden war, stark ausgeglüht. 7,5052. ($m = 86{,}66$. $n = 13{,}34$).

3) *Schwefelsilber.* Aus der wässerigen Auflösung des reinen salpetersauren Silberoxyd, durch Schwefelammoniak niedergeschlagen. Der Niederschlag ward wie 2) behandelt. 6,8501. ($m = 87{,}032$. $n = 12{,}968$).

4) *Schwefelwismuth.* Aus dem basisch salpetersauren Wismuthoxyd, durch Schwefelammoniak und durch Glühen wie bei 2) erwähnt worden. 7,0001. ($m = 81{,}61$. $n = 18{,}39$).

5) *Schwefelkupfer im Maximo.* Aus reinem salpetersauren Kupferoxyd, durch Schwefelammoniak. Der sorgfältig getrocknete Niederschlag ward in einem Glaskölbchen, dessen Hals zu einer ganz feinen Spitze ausgezogen worden war, anhaltend in einer Temperatur erhalten, welche die Wassersiedhitze nicht bedeutend überstieg. 4,1684. ($m = 66{,}5$. $n = 33{,}5$).

6) *Schwefelkupfer im Minimo.* Durch starkes Glühen von 5) in einem Kolben, dessen Hals zu einer feinen Spitze ausgezogen worden war. 5,9775. ($m = 79{,}62$. $n = 20{,}38$).

7) *Schwefelkadmium.* Aus reinem salpetersauren Kadmiumoxyd, durch Schwefelammoniak, und durch Glühen wie bei 2) bemerkt worden. 4,6050. ($m = 77{,}77$. $n = 22{,}23$).

8) *Magnetkies.* $c = 4{,}63$ ist nicht von mir bestimmt, sondern die gewöhnliche Annahme. ($m = 46{,}08$. $n = 53{,}92$).

9) *Schwefelkies.* $c = 4{,}9$ ist ebenfalls nicht von mir bestimmt, sondern die gewöhnliche Annahme. ($m = 46{,}08$. $n = 53{,}92$).

10) *Schwefelzinn im Maximo.* Von Herrn *H. Rose* erhalten. 4,6000. ($m = 65$. $n = 35$).

11) *Schwefelzinn im Minimo.* Ebenfalls von Herrn *H. Rose* erhalten. 4,8523. ($m = 78{,}6$. $n = 21{,}4$).

12) *Schwefelzink.* Aus der ungesäuerten Auflösung des Zinkvitriol, welche vorher mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und dann durch Schwefelammoniak zersetzt ward.

Digitized by Google

Der Niederschlag in einem Glaskolben, wie bei 2. erwähnt worden, ausgeglüht. 3,9235. ($m = 66,34$. $n = 33,66$).

13) *Schwefelantimon.* Aus basisch salzsaurem Antimonoxyd durch Schwefelwasserstoff. Das Pulver ward in schwacher Glühhitze wie 2) behandelt. 4,7520. ($m = 72,8$. $n = 27,2$).

14) *Rauschgelb.* Natürliches, in ausgesuchten und von Rauschroth vollkommen freien Blättchen. 3,4590. ($m = 61,03$. $n = 38,96$).

15) *Rauschroth.* Natürliches, in ausgesuchten, vollkommen reinen Krystallen. 3,5444. ($m = 70,2$. $n = 29,8$).

III. *Chlormetalle.*

1) *Kalomel.* Aus reinem salpetersauren Quecksilberoxydul mit etwas vorwaltender Säure, durch Kochsalz zersetzt, der Niederschlag mit heissem Wasser ausgesüsst und nach dem Trocknen sublimirt. 6,9925. ($m = 85,09$. $n = 14,91$).

2) *Sublimat.* Die Auflösung des Quecksilberoxyd in Salzsäure ward bis zur Trockniss abgedampft und der Rückstand sublimirt. 5,4032. ($m = 74,04$. $n = 25,96$).

3) *Chlorblei.* Aus der wässerigen Auflösung des reinen salpetersauren Bleioxyd, durch Salzsäure. 5,8022; nicht geschmolzen ($m = 74,6$. $n = 25,4$). Bei abgehaltenem Luftzutritte geschmolzen 5,6824.

4) *Chlorsilber.* Aus der wässerigen Auflösung des reinen salpetersauren Silberoxyd, durch Salzsäure. 5,5010; nicht geschmolzen ($m = 75,32$. $n = 24,68$). Geschmolzen 5,4582. — An der Sonne geschwärzt, aber nicht geschmolzen 5,5671.

5) *Kupferchlorür.* Durch schwaches Glühen des salzsauren Kupferoxyd in einem Glaskolben, dessen Hals zu einer feinen Spitze ausgezogen war. 3,6777* ($m = 64,38$. $n = 35,62$).

6) *Chlorbaryum* 3,7037*.

7) *Chlorstrontium* 2,8033*.

8) *Chlorcalcium* 2,0401**.

9) *Chlornatrium.* Aus reiner Salzsäure und reinem kohlensauren Natron, nach völliger Entfernung des Verknisterungswassers. 2,0780 ($m = 39,7$. $n = 60,3$).

10) *Chlorkalium.* Aus reiner Salzsäure und reinem kohlensauren Kali, nach völliger Entfernung des Verknisterungswassers. 1,9153 ($m = 52,6$. $n = 47,4$).

11) *Chlorkohle.* 1,553. Die gewöhnliche, nicht von mir bestimmte Angabe ($m = 14,5$ (Kohle). $n = 85,5$).

IV. *Iodmetalle.*

1) *Quecksilberiodür.* Aus salpetersaurem Quecksilberoxydul,

Digitized by Google

durch Iodkalium. Scharf getrocknet 7,6145 ($m = 61,8$. $n = 38,2$).

2) *Quecksilberiodid.* Aus salpetersaurem Quecksilberoxyd, durch Iodkalium. Scharf getrocknet 6,2009 ($m = 44,7$. $n = 55,3$).

3) *Iodblei.* Aus salpetersaurem Bleioxyd, durch Iodkalium. Scharf getrocknet. 6,0212 ($m = 45,415$. $n = 54,585$).

4) *Iodsilber.* Aus salpetersaurem Silberoxyd, durch Iodkalium. Scharf getrocknet. 5,0262 ($m = 46,35$. $n = 53,65$).

5) *Iodkalium.* (Aus der chemischen Fabrik zu Schönebeck, frei von Chlorkalium.) Scharf getrocknet. 2,9084 ($m = 23,8$. $n = 76,2$).

V. *Brommetalle.*

1) *Quecksilberbromür.* Aus salpetersaurem Quecksilberoxydul, durch Bromkalium. Scharf getrocknet. 7,3070 ($m = 72,85$. $n = 27,15$).

2) *Quecksilberbromid.* Aus salpetersaurem Quecksilberoxyd, durch Bromkalium. Scharf getrocknet. 5,9202 ($m = 57,3$. $n = 42,7$).

3) *Bromblei.* Aus salpetersaurem Bleioxyd, durch Bromkalium. Scharf getrocknet. 6,6302. ($m = 58$. $n = 42$).

4) *Bromsilber.* Aus salpetersaurem Silberoxyd, durch Bromkalium. Scharf getrocknet. 6,3534 ($m = 58,92$. $n. = 41,08$).

5) *Bromkalium.* (Aus der chemischen Fabrik zu Schönebeck, frei von Chlorkalium.) Scharf getrocknet. 2,4150 ($m = 34,24$. $n = 65,76$).

VI. *Oxydirte Körper.*

1) *Wolframoxyd.* Von Herrn *H. Rose* bereitet. 12,1109. ($m = 85,7$. $n = 14,3$)

2) *Wolframsäure.* Von Herrn *H. Rose* bereitet. 7,1396. ($m = 80$. $n = 20$.)

3) *Quecksilberoxydul.* Aus Kalomel, durch überschüssiges Kali, bei abgehaltenem Lichte zersetzt und getrocknet. 8,9503 * ($m = 96,2$. $n = 3,8$.)

4) *Quecksilberoxyd.* Durch Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxyd. 11,1909. ($m = 92,67$. $n = 7,33$)

5) *Bleioxyd.* Sowohl durch Glühen des salpetersauren, als auch des kohlensauren Bleioxyd im Porcellantiegel. 9,2092. ($m = 92,83$. $n = 7,17$)

6) *Mennige.* Aus einer Mennigefabrik, aber zuvor mit schwacher Essigsäure behandelt. 8,6200. ($m = 90$. $n = 10$)

7) *Bleihyperoxyd.* Von Herrn *H. Rose* bereitet. 8,9330. ($m = 86,51$. $n = 13,49$)

8) *Silberoxyd.* Von Herrn *H. Rose* bereitet. 8.2558. ($m = 93,112$. $n = 6,888$)

Digitized by Google

9) *Wismuthoxyd.* Durch Glühen des basisch salpetersauren Wismuthoxyd. 8,1735. ($m = 89{,}9$. $n = 10{,}1$)

10) *Kupferoxydul.* Natürliches Rothkupfererz, in ausgesucht reinen krystallinischen Stücken. 5,7510. ($m = 88{,}9$. $n = 11{,}1$)

11) *Kupferoxyd.* Durch Zersetzung des reinen salpetersauren Kupferoxyd mit kohlensaurem Kali und Glühen des Niederschlags. 6,4304. ($m = 80$. $n = 20$)

12) *Zinnoxydul.* 6,666. Dieser Werth von c ist nicht von mir bestimmt, sondern die Angabe von *Berzelius*. ($m = 88{,}08$. $n = 11{,}97$)

13) *Zinnoxyd.* 6,9. Ebenfalls nicht von mir bestimmt. ($m = 78{,}62$. $n = 21{,}38$)

14) *Zinkoxyd.* Aus reinem salpetersauren Zinkoxyd, durch kohlensaures Kali niedergeschlagen und geglühet. 5,7344. $m = 80{,}1$. $n = 19{,}9$)

15) *Antimonoxyd.* 5,56. Die Angabe ist nicht von mir, sondern jener Werth von c enspricht dem specifischen Gewichte des natürlichen Weissspiessglanzerzes. ($m = 84{,}31$. $n = 15{,}69$)

16) *Antimonige Säure.* Von Herrn *H. Rose* bereitet. 6,6952. ($m = 80{,}12$. $n = 19{,}88$.)

17) *Arsenige Säure.* Aus reinem pulverisirten Arsenik durch anhaltendes Digeriren mit Salpetersäure, worauf die Flüssigkeit sehr reichlich mit Wasser verdünnt und der Rückstand ausgesüsst und scharf getrocknet ward. 3,7202, ($m = 75{,}8$. $n = 24{,}2$) Das durch Sublimation erhaltene reine Glas = 3,7026.

18) *Arseniksäure.* Aus reinem pulverisirten Arsenik, durch anhaltendes Sieden mit Königswasser. Die von arseniger Säure ganz reine Flüssigkeit ward abgedampft und einer sehr schwachen Glühhitze ausgesetzt. 3,7342. ($m = 65{,}3$. $n = 34{,}7$)

19) *Titanoxyd.* Von Herrn *H. Rose* bereitet. 3,9311. ($m = 60{,}29$. $n = 39{,}71$)

20) *Kadmiumoxyd.* Aus reinem salpetersauren Kadmiumoxyd, durch kohlensaures Kali niedergeschlagen und geglühet. 6,9502. ($m = 87{,}5$. $n = 12{,}5$)

21) *Magneteisenstein.* 5,09; die gewöhnliche Angabe, nicht durch mich bestimmt. ($m = 71{,}68$. $n = 28{,}32$)

22) *Eisenglanz.* 5,24; eben so. ($m = 69{,}23$. $n = 30{,}77$)

23) *Ceroxyd.* Von Herrn *H. Rose* erhalten. 5,6059*. (Nur eine einmalige Beobachtung.)

24) *Uranoxydul.* Von Herrn *H. Rose* erhalten. 7,1932*. (Nur eine einmalige Beobachtung.)

Digitized by Google

25) *Kalkerde.* Durch wiederholtes starkes Glühen (und Anfeuchten) der kohlensauren Kalkerde. 3,1605.
26) *Bittererde.* Durch starkes Glühen der kohlensauren Bittererde. 3,2000.
27) *Baryterde.* Durch Zersetzen und demnächst durch heftiges Glühen der salpetersauren Baryterde. 4,7322*.
28) *Strontianerde.* Durch Zersetzen und demnächst durch heftiges Glühen der salpetersauren Strontianerde. 3,9321.
29) *Kali.* Durch Erhitzen des Kalium mit Kalihydrat. 2,656**.
30) *Natron.* Durch Erhitzen des Natrium mit Natronhydrat. 2,805**.

VII. *Verbindungen von Basen mit Säuren.*

1) *Salzsaure Baryterde.* 3,0497.
2) *Salpetersaures Silberoxyd.* 4,3554. ($m = 68,23$. $n = 31,77$)
3) *Salpetersaures Bleioxyd.* 4,3998. ($m = 67,23$. $n = 32,77$)
4) *Salpetersaure Baryterde.* 3,1848. ($m = 58.5$. $n = 41,5$)
5) *Salpetersaure Strontianerde.* 2,8901. ($m = 49,1$. $n = 50,9$)
6) *Salpetersaures Natron.* 2,2256. ($m = 36,7$. $n = 63,3$)
7) *Salpetersaures Kali.* 2,1006. ($m = 46,6$. $n = 53,4$)
8) *Schwefelsaures Bleioxyd.* 6,1691. ($m = 73,62$. $n = 26,38$)
9) *Schwefelsaures Silberoxyd.* 5,3410. ($m = 74,36$. $n = 25,64$)
10) *Schwefelsaure Baryterde.* 4,2008. ($m = 65,7$. $n = 34,3$)
11) *Schwefelsaure Strontianerde.* 3,5883. ($m = 56,5$. $n = 43,5$)
12) *Schwefelsaures Kali.* 2,6232. ($m = 54,1$. $n = 44,0$)
13) (Anhydrisches) *schwefelsaures Natron.* 2,6313. ($m = 43,7$. $n = 56,3$)
14) *Schwefelsaure Kalkerde.* 2,9271. ($m = 42$. $n = 58$)
15) (Anhydrische) *schwefelsaure Thonerde.* 2,7400. ($m = 29,83$. $n = 70,17$. a (Thonerde) $= 4$, nach der gewöhnlichen Annahme.)
16) (Anhydrische) *schwefelsaure Bittererde.* 2,6066. ($m = 34$. $n = 66$)
17) (Anhydrisches) *schwefelsaures Kupferoxyd.* 3,572**. ($m = 50,9$. $n = 49,1$)
18) (Anhydrisches) *schwefelsaures Zinkoxyd.* 3,4000**. ($m = 50,12$. $n = 49,88$)
19) *Kohlensaures Bleioxyd.* 6,4277. ($m = 83,58$. $n = 16,42$)
20) *Kohlensaures Silberoxyd.* 6,0766. ($m = 84,07$. $n = 15,92$)
21) *Kohlensaures Zinkoxyd.* Natürlicher Galmei, in vollkommen reinen Krystallen. 4,3765. ($m = 64,63$. $n = 35,37$)
22) *Kohlensaures Kupferoxyd.* 4,7817**. ($m = 78,43$. $n = 21,57$)
23) *Kohlensaures Kadmiumoxyd.* 4,4938**. ($m = 74,5$. $n = 25,5$)

Digitized by Google

24) *Kohlensaure Baryterde.* 4,3019. ($m = 77{,}7$. $n = 22{,}3$)
25) *Kohlensaure Strontianerde.* 3,6245. ($m = 70{,}3$. $n = 29{,}7$)
26) *Kohlensaure Kalkerde.* 2,7000. ($m = 56{,}4$. $n = 43{,}6$). — Reine Kreide 2,6946. — Reiner Kalkspath; stumpfstes Rhomboëder 2,7064. Reiner Kalkspath; schärfstes Rhomboëder 2,6987. — — Arragon, nach der gewöhnlichen Annahme 2,9.
27) *Kohlensaures Kali.* 2,2648*. ($m = 68{,}2$. $n = 31{,}8$)
28) *Kohlensaures Natron.* 2,4659. ($m = 58{,}7$. $n = 41{,}3$)
29) *Wolframsaure Kalkerde.* Natürlicher Tungstein, in ausgezeichneten, ganz reinen Kristallen 6,0400.
30) *Einfaches* (gelbes) *chromsaures Kali.* 2,6402*. (Nur eine einmalige Beobachtung.)
31) *Saures* (rothes) *chromsaures Kali.* 2,6027*. (Nur eine einmalige Beobachtung.)

Um die durch die Beobachtung gefundenen specifischen Gewichte c der Körper mit dem rechnungsmässigen Gewichte c' zu vergleichen, ist es nöthig, diejenigen Körper zusammen zu stellen, welche eine Reihe von gleichartigen Verbindungen bilden. Ich habe daher die Werthe c' derjenigen Verbindungen berechnet, bei welchen die specifischen Gewichte von A und B bekannt sind. Dieser Fall tritt aber fast nur bei den Verbindungen der Metalle mit Schwefel und mit Jod ein, denn das specifische Gewicht des Sauerstoffs in fester Gestalt ist gänzlich unbekannt, und auch vom Brom und vom Chlor kennt man nur das specifische Gewicht im flüssigen Zustande dieser Köper. Auf die Richtigkeit der Rechnung bei der Bestimmung von c' für die Brom- und Chlormetalle ist daher nicht sehr zu bauen. Unter a und α ist übrigens bei den Berechnungen, aus welchen sich die folgenden Resultate ergeben, immer das specifische Gewicht der Base, oder nach dem jetzt eingeführten Sprachgebrauche des elektropositivern, und unter b und β das specifische Gewicht des elektronegativern Bestandtheils B, eines zusammengesetzen Körpers zu verstehen.

Digitized by Google

Schwefelmetalle	c'	c	$c' - c$
Zinnober	7,68	8,0602	— 0,3802
Bleiglanz	7,084	7,5052	— 0,4212
Schwefelsilber	6,8094	6,8501	— 0,0407
Schwefelwismuth	5,8	7,0001	— 1,2001
Schwefelkupfer im Maximo	4,17	4,1634	+ 0,0066
Schwefelkupfer im Minimo	5,21	5,9775	— 0,7675
Schwefelkadmium	5,03	4,605	+ 0,425
Magnetkies	3,6562	4,63	— 0,9738
Schwefelkies	3,102	4,9	— 1,798
Schwefelzinn im Maximo	3,8862	4,600	— 0,7138
Schwefelzinn im Minimo	4,7	4,8523	— 0,1523
Schwefelzink	3,8352	3,9235	— 0,0883
Schwefelantimon	4,1420	4,752	— 0,6091
Rauschgelb	3,35	3,4590	— 0,109
Rauschroth	3,67	3,5444	+ 0,1256
Schwefelkohle	2,0894	1,272	+ 0,8174
Chlorschwefel im Maximo des Schwefelgehalts	1,596	1,7	— 0,104
Chlorschwefel im Minimo des Schwefelgehalts	1,493	1,68	— 0,187

Chlormetalle	c'	c	$c' - c$
Chlorkalium	1,037	1,9153	— 0,8783
Chlornatrium	1,1604	2,0780	— 0,9176
Kupferchlorür	2,92	3,6777	— 0,7577
Chlorsilber	3,88	5,5010	— 1,6210
Chlorblei	3,90	5,8022	— 1,9022
Kalomel	5,71	6,9925	— 1,2825
Sublimat	4,003	5,4032	— 1,4002
Schwefelchlor im Minimo des Chlorgehalts	1,493	1,68	— 0,187
Schwefelchlor im Maximo des Chlorgehalts	1,596	1,7	— 0,104
Chlorkohle (auf derselben Sättigungsstufe mit Sublimat)	1,4009	1,553	— 0,1521

Digitized by Google

Brommetalle	c'	c	$c' - c$
Bromkalium	1,62	2,4150	— 0,7950
Bromsilber	5,128	6,3534	— 1,2254
Bromblei	5,194	6,6302	— 1,4362
Quecksilberbromid . . .	5,37	5,9202	— 0,5502
Quecksilberbromür . .	6,882	7,3070	— 0,4250

Jodmetalle	c'	c	$c' - c$
Jodkalium	2,398	2,9084	— 0,5104
Jodsilber	6,539	5,0262	+ 1,5128
Jodblei	6,556	6,0212	+ 0,6348
Quecksilberjodid . . .	6,907	5,2009	+ 0,7061
Quecksilberjodür . . .	8,144	7,6445	+ 0,4995

Aus diesen Werthen von c', c und ihrer Differenzen $c' - c$ lässt sich nichts weiter entnehmen, als ob eine Expansion oder eine Contraction bei der Verbindung eines verschiedenartigen A mit einerlei B Statt findet. Weder zu der äussern Gestalt von $A + B$, noch zu der hypothetisch angenommenen Atomenzahl von A oder von B, zeigte sich irgend eine Beziehung. Nur so viel geht aus den Werthen von $c' - c$ mit Zuverlässigkeit hervor, dass eine grosse Verschiedenheit des Verdichtungsverhältnisses, sowohl bei einerlei A und verschiedenartigem B, als bei verschiedenartigem A und einerlei B Statt findet. Von den untersuchten Schwefelmetallen haben nur allein das Schwefelkupfer in Maximo, das Schwefelkadmium, das Rauschroth und die Schwefelkohle ein geringeres, als das berechnete mittlere specifische Gewicht. Diesem am mehrsten nähern sich das Schwefelkupfer in Maximo, das Schwefelsilber und das Schwefelzink. Die stärkste Expansion findet Statt bei der Verbindung der Kohle mit Schwefel. Die stärkste Contraction, bei der Verbindung des Eisens mit Schwefel im Schwefelkies, sodann zwischen Wismuth und Schwefel im Wismuthglanz; ferner zwischen Eisen und Schwefel im Magnetkies, zwischen Kupfer und Schwefel im Schwefelkupfer im Maximo, zwischen Zinn und Schwefel

Digitized by Google

im Schwefelzinn im Maximo (Musivgold), und zwischen Antimon und Schwefel im Grauspiessglanzerz. Bei mehreren Verbindungsverhältnissen eines und desselben *A* mit einem und demselben *B* findet nicht dasselbe Verdichtungsverhältniss Statt. Eisen, Zinn, Arsenik und Chlor werden im Maximo des Schwefelgehaltes, wenn gleich in sehr abweichenden Verhältnissen, stärker verdichtet; bei dem Schwefelkupfer zeigt sich das umgekehrte Verhältniss, indem das Schwefelkupfer im Minimo stärker verdichtet ist, als das Schwefelkupfer im Maximo.

Bei den wenigen Chlormetallen, deren specifisches Gewicht bestimmt werden konnte, habe ich nur eine Contraction der Verbindung gefunden, jedoch sehr abweichend von den Verhältnissen, wie sie bei den Schwefelmetallen Statt finden. Die Verbindung von Silber und Chlor erleidet eine sehr starke Contraction, während das specifische Gewicht des Schwefelsilbers von dem durch die Rechnung sich ergebenden mittlern specifischen Gewichte nur sehr wenig abweicht. Ueberhaupt sind die Metalle bei ihrer Verbindung mit Chlor ganz anderen Gesetzen unterworfen, nach denen die Verdichtung erfolgt, als bei der Verbindung mit Schwefel, indem die Verdichtungsreihen, wie schon aus dem Verhalten der wenigen Chlorverbindungen hervorgeht, deren specifisches Gewicht bestimmt ward, eine ganz abweichende Folgeordnung beobachten. Quecksilber und Chlor, im Maximo des letztern mit einander verbunden, werden stärker contrahirt als Quecksilber und Chlor im Minimo. Eben dieses Verhalten zeigt sich auch bei der Verbindung des Schwefels mit Chlor.

Auch bei den untersuchten Brommetallen ist nur eine Contraction der Mischung gefunden worden. Zwar wird das Quecksilberbromid ebenfalls stärker verdichtet als das Bromür, aber die Verdichtungsverhältnisse der Brommetalle scheinen eine andere Folgeordnung zu beobachten, als die der Chlor- und Schwefelmetalle.

Sehr abweichend von den Verdichtungsverhältnissen bei den Schwefel-, Chlor- und Brommetallen, zeigen sich diejenigen bei der Verbindung der Metalle mit Iod, indem

Digitized by Google

fast bei allen untersuchten Iodverbindungen eine starke Expansion der Mischung angetroffen wird, wie auch schon Herr *Boullay* (vgl. *Ann. de Chim. et de Phys.* 43. 266) gefunden hat. Merkwürdig ist es, dass das Quecksilberiodid stärker expandirt ist als das Iodür, und dass die Verbindungen der sogenannten schweren Metalle mit Iod stärker expandirt zu seyn scheinen, wenn sie in Verbindung mit Chlor und Brom stärker contrahirt sind. Um diess als allgemein gültig annehmen zu können, würden indess noch die wirklichen und die mittleren specifischen Gewichte von den übrigen Chlor-, Brom- und Iodmetallen aufgesucht werden müssen. Das Iodkalium zeigt ein abweichendes Verhalten, indem die Mischung nicht expandirt, sondern contrahirt wird, obgleich in einem geringern Grade als es bei dem Chlor- und Bromkalium der Fall ist.

So mannigfach auch das Interesse ist, welches aus der Vergleichung von c' und c bei den verschiedenen Verbindungen $A + B$ hervorgeht, so ergeben sich daraus doch nicht die Veränderungen, welche die specifischen Gewichte a oder b in diesen Verbindungen erleiden, weil c nicht allein von den specifischen Gewichten a und b, sondern auch von den chemischen Mischungsgewichten m und n beider Körper abhängig ist. Der Werth von c drückt nichts weiter aus, als das specifische Gewicht, welches jedem besondern A und jedem besondern B für den Fall gemeinschaftlich zukommt, wenn A und B eine *bestimmte* Verbindung $A + B$ bilden. Dieser Werth vervollkommt also nur unsern Begriff von der eigenthümlichen Natur der Verbindung $A + B$, ohne einen Aufschluss darüber zu geben, wie sich a und b in dieser Verbindung verändert haben. Es ist daher nöthig, die Werthe von a und b aus dem wirklichen specifischen Gewichte c der Verbindung $A + B$ aufzusuchen, um die Verdichtungsverhältnisse von a und von b kennen zu lernen.

Bei den Oxyden sind leider die specifischen Gewichte von A noch gar nicht genau bekannt, und die von B kennt man weder bei den Oxyden, noch bei den mehrsten Verbindungen der Basen mit Säuren. Man wird daher bei

Digitized by Google

diesen Verbindungen nur die Veränderungen erfahren, welche b unter Voraussetzung des gleichbleibenden Werthes von a erleidet, wenn ein und dasselbe B mit verschiedenartigem A verbunden wird; aber das Verdichtungsverhältniss $b:\beta$ bleibt unbekannt. Eben so wenig wird sich der veränderliche Werth von a, unter Voraussetzung des gleichbleibenden Werthes von b, also auch nicht das Verdichtungsverhältniss $a:\alpha$ ausmitteln lassen, weil der Werth von a aus der Formel nur gefunden werden kann, wenn der von b bekannt wäre. Es wird indess zu mancherlei Betrachtungen führen, die Werthe von β unter Voraussetzung der gleichbleibenden Werthe von a kennen zu lernen, wesshalb ich die Werthe von β bei den Schwefel-, Chlor-, Brom- und Iodmetallen, so wie bei den kohlensauren, schwefelsauren und salpetersauren Salzen berechnet und mit denen von b, in so fern die letzteren bekannt sind, verglichen habe.

Oxyde b unbekannt	c	β
Wolframoxyd . .	12,1109	4,5290
Wolframsäure . .	7,1396	2,1200
Quecksilberoxydul .	8,9503	0,9318
Quecksilberoxyd . .	11,1909	3,4885
Glätte	9,2092	2,6480
Mennige	8,6200	2,7038
Bleihyperoxyd . .	8,933	3,7436
Silberoxyd . . .	8,2558	2,1633
Wismuthoxyd . .	8,1731	3,4503
Kupferoxydul . . .	5,7510	1,5428
Kupferoxyd . . .	6,4304	3,1358
Kadmiumoxyd . .	6,9502	2,9372
Magneteisen . . .	5,09	2,71
Eisenoxydul . . .	5,24	3,017
Zinnoxydul . . .	6,666	4,0896
Zinnoxyd . . .	6,9	5,7646
Zinkoxyd . . .	5,7344	3,3983
Antimonoxyd . . .	5,56	2,9013
Antimonige Säure .	6,6952	6,6400
Arsenik-Säure . .	3,7202	1,8043
Arsenige Säure . .	3,7342	2,2863
Titanoxyd . . .	3,9311	2,8321
Natron	2,805	— 0,629
Kali	2,656	— 0,29

Digitized by Google

Schwefelmetalle b = 2,05	c	β
Zinnober	8,0602	2,2647
Bleiglanz	7,5052	2,3343
Silberglanz	6,8501	2,0740
Wismuthglanz	7,0001	3,1532
Schwefelkupfer im Maximo	4,1634	2,0434
Schwefelkupfer im Minimo	5,9775	2,6815
Schwefelkadmium	4,605	1,750
Magnetkies	4,63	2,895
Schwefelkies	4,9	3,719
Schwefelzinn im Maximo	4,600	2,7294
Schwefelzinn im Minimo	4,8523	2,1776
Schwefelzink	3,9235	2,1177
Schwefelantimon	4,752	2,694
Rauschroth	3,5444	1,8932
Rauschgelb	4,4590	2,1538

Chlormetalle b = 1,33	c	β
Kalomel	6,9925	1,8578
Sublimat	5,4032	1,9898
Chlorblei	5,8022	2,3772
Chlorsilber	5,5010	2,2523
Kupferchlorür	3,6777	1,7982
Chlornatrium	2,0780	8,272
Chlorkalium	1,9153	— 5,503

Brommetalle b = 2,966	c	β
Quecksilberbromür	7,3070	3,2659
Quecksilberbromid	5,9202	3,3713
Bromblei	6,6302	4,2043
Bromsilber	6,3534	4,0715
Bromkalium	2,4150	35,97

Iodmetalle b = 4,946	c	β
Quecksilberiodür	7,6445	4,4818
Quecksilberiodid	6,2009	4,3102
Iodblei	6,0212	4,3251
Iodsilber	5,0262	3,4722
Iodkalium	2,9084	11,09

Digitized by Google

Anhydrische salpetersaure Salze b unbekannt	c	β
S. Silberoxyd . .	4,3554	2,162
S. Bleioxyd . . .	4,3998	2,1241
S. Baryterde . . .	3,1848	2,1799
S. Strontianerde . .	2,8901	2,3017
S. Natron . . .	2,2256	1,982
S. Kali	2,1006	1,776

Anhydrische schwefelsaure Salze b = 1,97?	c	β
S. Silberoxyd . .	5,3410	2,639
S. Bleioxyd . . .	6,1691	3,2052
S. Kupferoxyd . .	3,572	2,446
S. Zinkoxyd . .	3,4	2,415
S. Baryterde . . .	4,2003	3,4562
S. Strontianerde . .	3,5883	3,2224
S. Thonerde . . .	2,7400	2,416
S. Bittererde . . .	2,6066	2,335
S. Kalkerde . . .	2,9271	2,7785
S. Natron . . .	2,6313	2,512
S. Kali	2,6232	2,578

Anhydrische kohlensaure Salze b unbekannt	c	β
K. Siberoxyd . .	6,0766	2,5381
K. Bleioxyd . . .	6,4277	2,5332
K. Kupferoxyd . .	4,7817	2,4835
K. Zinkoxyd . .	4,3765	3,0547
K. Kadmiumoxyd .	4,4938	2,2109
K. Baryterde . .	4,3019	3,2668
K. Strontianerde . .	3,6245	3,0582
Arragon	2,9	2,6205
Kalkspath . . .	2,7	2,2718
K. Natron . . .	2,4659	1,368
K. Kali	2,2643	1,719

Bei den, unter der Voraussetzung des unverändert bleibenden a, gefundenen Werthen von β zeigt sich keine in die Augen fallende Beziehung zur äussern Gestalt der

Digitized by Google

Verbindung $A+B$, und noch weniger lässt sich daraus irgend eine Uebereinstimmung mit der hypothetisch angenommenen Atomenzahl von A oder von B erkennen. Unter den Oxyden ist das Verdichtungsverhältniss der Bestandtheile des Kali und des Natron so gross, dass der Werth von β negativ wird, d. h. so gross, dass er bei unverändert bleibendem a unendlich gross seyn müsste, folglich unmöglich wird. Nächst den Alkalien zeigt sich das stärkste Verdichtungsverhältniss bei der antimonigen Säure, bei welcher der Werth von β so gross wird, dass er fast das specifische Gewicht des regulinischen Antimon erreicht. Eine sehr starke Verdichtung findet sich sodann in abnehmendem Verhältnisse bei dem Zinnoxyd, Wolframoxyd, Zinnoxydul, Bleihyperoxyd, Quecksilberoxyd, Wismuthoxyd, Zinkoxyd, Kupferoxyd und Eisenoxyd. Das schwächste Verdichtungsverhältniss zeigt sich beim Quecksilberoxydul, demnächst beim Kupferoxydul, bei der arsenigen Säure, bei der Wolframsäure und bei dem Silberoxyd. Die Oxyde des Quecksilbers, des Bleies, des Kupfers, des Eisens, des Zinnes, des Antimon und des Arsenik verhalten sich in so fern übereinstimmend, als bei den höheren Oxydationsstufen eine stärkere Verdichtung eintritt, als bei den niedrigeren Oxydationsstufen. Ganz abweichend davon ist das Verhalten der Oxyde des Wolfram.

Unter den Schwefelmetallen, deren specifisches Gewicht untersucht worden ist, findet bei unverändert bleibendem Werth von a, die Verdichtung von b in abnehmender Reihefolge statt: bei dem Schwefelkies, Wismuthglanz, Magnetkies, Schwefelzinn im Maximo, Schwefelantimon, Schwefelkupfer im Minimo, Bleiglanz, Zinnober, Schwefelzinn im Minimo, Rauschgelb, Schwefelzink, Schwefelsilber, Schwefelkupfer im Maximo, Rauschroth und Schwefelkadmium. Die Reihenfolge für die Verdichtung des Schwefels ist daher eine ganz andere als die für die Verdichtung des Sauerstoffes.

Unter den Chlormetallen giebt es für das Verdichtungsverhältniss des Chlor im Chlorkalium gar keinen eigentlichen Werth, in so fern der Werth für a unverändert bleibt.

Digitized by Google

Im Kochsalze sind die Bestandtheile A und B in einem so hohen Grade verdichtet, dass das specifische Gewicht des Chlor, unter Voraussetzung des unverändert bleibenden Werthes von a, mehr als das Sechsfache seines Gewichts im unverbundenen Zustande betragen müsste. Bei den Verbindungen des Brom und des Chlor mit den Metallen scheint übrigens eine grosse Uebereinstimmung in den Verdichtungsverhältnissen Statt zu finden. — Das Iod erscheint, in Verbindung mit Kalium, noch stärker verdichtet als das Chlor und das Brom, dagegen wird es in Verbindung mit Quecksilber, Blei und Silber in eigenthümlichen Verhältnissen für jede dieser Verbindungen expandirt.

Bei den kohlensauren, schwefelsauren und salpetersauren Salzen lässt sich das Verdichtungsverhältniss $b : \beta$ nicht bestimmen, weil man das specifische Gewicht der Säure theils gar nicht, theils nicht mit Zuverlässigkeit kennt. Aber die Werthe von β in dem verschiedenartigen B befolgen, bei einerlei A und unter Voraussetzung des unverändert bleibenden a, eine sehr abweichende Folgeordnung. Bei den salpetersauren Salzen haben wir, in aufsteigender Reihenfolge: Salpetersaures Kali, Natron und Bleioxyd, salpetersaure Strontianerde und Baryterde. Bei den kohlensauren Salzen: kohlensaures Natron, Kali, Bleioxyd und Silberoxyd, kohlensaure Strontianerde und kohlensaure Baryterde. Die Metalle der Alkalien, in deren Verbindung der Sauerstoff, Chlor, Brom und Iod so ausserordentlich stark verdichtet werden, dass der Werth von β zum Theil unendlich gross werden würde, verdichten im oxydirten Zustande die Kohlensäure, die Schwefelsäure und die Salpetersäure am schwächsten und zeigen dadurch ein von den so genannten schweren Metallen und Metalloxyden ganz abweichendes Verhalten. In Verbindung mit Baryterde und Strontianerde werden die Säuren noch stärker als in Verbindung mit den Oxyden der schweren Metalle verdichtet; man kennt aber nicht die specifischen Gewichte des Baryum und des Strontium, folglich auch nicht die Verdichtung, welche Sauerstoff, Chlor,

Digitized by Google

Brom und Iod in der Verbindung mit diesen Metallen erleiden, wesshalb keine Vergleichung über das angedeutete merkwürdige verschiedenartige Verhalten der Metalle und ihrer Oxyde angestellt werden kann. Andere Betrachtungen, welche sich bei der Vergleichung der für die verschiedenen Verbindungen gefundenen Werthen von β sehr leicht ergeben, kann ich füglich übergehen, weil sie, bei unserer jetzigen Kenntniss von der eigenthümlichen Natur der zusammengesetzten Körper, zu einem bestimmten Resultate noch nicht führen können.

Wenn sich schon bei einem flüchtigen Ueberblicke der für β gefundenen Zahlenwerthe ergeben dürfte, dass sie nicht dazu geeignet scheinen, uns einen Aufschluss über den Zusammenhang der Verdichtungsverhältnisse, oder des Grades der Raumerfüllung, mit der äussern Form der Körper zu gewähren, obgleich die Nothwendigkeit eines solchen Zusammenhanges ganz einleuchtend ist: so darf man nicht vergessen, dass die Werthe von β nur unter der unrichtigen Voraussetzung ausgemittelt wurden, dass der zweite Bestandtheil A des zusammengesetzten Körpers an der innern Veränderung der Materie keinen Antheil nimmt, oder dass a unverändert bleibt. Die Werthe von β sagen also nichts weiter aus, als dass das specifische Gewicht b des einen Bestandtheils B, bei einer Contraction der Mischung sein Maximum, und bei einer Expansion der Mischung sein Minimum, unter der Voraussetzung erreicht, dass das specifische Gewicht a des zweiten Bestandtheils A unverändert bleibt. Das *wirkliche* specifische Gewicht des Körpers B, welches ihm *nur allein* in der Verbindung mit irgend einem bestimmten Körper A, und zugleich in einer, den chemischen Mischungsgewichten nach genau bestimmten Verbindung $A + B$ zukommt, muss daher innerhalb des Verdichtungsverhältnisses, oder innerhalb der Grenzen b und β, also innerhalb zweier Werthe zu suchen seyn, von denen der eine, der dem Körper B im unverbundenen Zustand angehört, fest und unveränderlich, der zweite aber veränderlich ist und ganz genau durch den gleichfalls veränderlichen Werth bestimmt wird, welchen der andere

Digitized by Google

Bestandtheil A, ebenfalls nur allein in der bestimmten Verbindung $A + B$ erhalten kann.

In ähnlicher Art wie für β, habe ich auch für α die Werthe bei den Verbindungen der Metalle mit Schwefel, Chlor, Brom und Iod berechnet, um dadurch die Grenzen des Maximi oder des Minimi des Werthes von a, je nachdem die Mischung contrahirt oder expandirt wird, zu erhalten. Der leichtern Uebersicht wegen sind die Werthe von c in den folgenden Tabellen mit aufgenommen; auch ist der Werth von a mit aufgeführt, um sogleich das Verdichtungsverhältniss $a : \alpha$, innerhalb dessen Grenzen das *wirkliche* specifische Gewicht des Körpers A zu suchen ist, welches ihm nur in einer bestimmten Verbindung $A + B$ zukommt, übersehen zu können.

Schwefelmetalle $b = 2{,}05$	c	a	α
Zinnober	8,0602	13,5592	15,0554
Bleiglanz	7,5052	11,3888	12,7127
Silberglanz	6,8501	10,4282	10,5205
Wismuthglanz . . .	7,0001	9,6542	15,3568
Schwefelkupfer im Maximo	4,1634	8,7210	8,6618
Schwefelkupfer im Minimo	5,9775	8,7210	11,7296
Schwefelkadmium . .	4,605	8,6355	7,1534
Magnetkies	4,63	7,79	30,3672
Schwefelkies	4,9	7,79	— 11,347
Schwefelzinn im Maximo .	4,600	7,2905	14,3966
Schwefelzinn im Minimo .	4,8523	7,2605	7,7288
Schwefelzink	3,9235	6,9154	7,3158
Schwefelantimon . . .	4,752	6,7006	9,3627
Rauschroth	3,5444	5,6218	5,1428
Rauschgelb	3,4590	5,6218	6,1624

Chlormetalle $b = 1{,}33$	c	a	α
Kalomel . . .	6,9925	13,5592	27,5...
Sublimat . . .	5,4032	13,5592	— 73,2...
Hornsilber . . .	5,5010	10,4282	—198, ...
Chlorblei . . .	5,8022	11,3888	— 40, ...
Kupferchlorür . .	3,6777	8,7210	157, ...
Chlornatrium . .	2,0780	0,97223	14,2679
Chlorkalium . .	1,9153	0,86507	3,174

Digitized by Google

Brommetalle b = 2,966	c	a	a
Quecksilberbromür .	7,3070	13,5592	16,07...
Quecksilberbromid .	5,9202	13,5592	22,98...
Bromsilber . .	6,3534	10,4282	31,2 ...
Bromblei . . .	6,6302	11,3888	62,9 ...
Bromkalium . . .	2,4150	0,86507	1,78...

Iodmetalle b = 4,946	c	a	a
Quecksilberiodür .	7,6445	13,5592	11,53...
Quecksilberiodid .	6,2009	13,5592	9,03...
Iodsilber . . .	5,0262	10,4282	5,12...
Iodblei	6,0212	11,3888	8,15...
Iodkalium . . .	2,9084	0,86507	1,25...

Es würde überflüssig seyn, auf eine nähere Untersuchung der gefundenen Werthe von α einzugehen, indem sich daran dieselben Betrachtungen wie bei den Werthen von β anknüpfen lassen, nur dass das Verdichtungsverhältniss $a : \alpha$, wegen der grösseren specifischen Gewichte der Körper A, noch auffallendere Verschiedenheiten darbietet als das Verdichtungsverhältniss $b : \beta$. Unter den Schwefelmetallen wird der Werth von α für Eisen im Schwefelkies, und unter den Chlormetallen werden die Werthe von α für Quecksilber im Sublimat, für Silber im Hornsilber und für Blei im Chlorblei negativ, und zeigen dadurch an, dass sich keine Verdichtung der genannten Metalle denken lässt, durch welche, unter der Voraussetzung des unveränderten Werthes von b, die Verbindungen von $A + B$ zu Stande gebracht werden könnten. Wenn wir aber sehen, dass z. B. das specifische Gewicht des Eisens im Magnetkies bis über 30, das specifische Gewicht des Natriums im Kochsalz bis über 14 hinaufsteigen, oder das specifische Gewicht des Silbers im Iodsilber bis über die Hälfte hinabsinken muss, um unter der Voraussetzung des unverändert bleibenden b, die Verbindungen $A + B$ darzustellen; so werden wir schon dadurch zu dem Schlusse veranlasst, dass weder A noch B einseitig in ihrer Natur verändert werden, und dass

Digitized by Google

die Verbindung $A + B$ ein Körper von ganz eigenthümlicher Beschaffenheit seyn muss, dessen Bestandtheile nicht einmal in dem was der Materie besonders angehört, und wodurch sie sich von jeder andern unterscheidet, nämlich in dem specifischen Gewichte derselben, erkannt werden können.

Sind bei einem zusammengesetzten Körper die Verdichtungsverhältnisse $a : \alpha$ und $b : \beta$ seiner Bestandtheile bekannt: so erhält man zwei durchaus von einander abhängige Werthe für a und b, welche dem A und B, aber diesen Körpern auch nur in irgend einer bestimmten Verbindung $A + B$, deren specifisches Gewicht $= c$ ist, zukommen. So wird z. B. das specifische Gewicht des Quecksilbers in der Verbindung mit Schwefel, oder im Zinnober, zwischen den Grenzen von 13,5592 und 15,0554, in der Verbindung mit Chlor, und zwar im Kalomel zwischen 13,5592 und 27,5 ...., und in Verbindung mit Iod im Iodid zwischen 13,5592 und 9,03... gesucht werden müssen. Eben so wird das specifische Gewicht des Schwefels, in der Verbindung mit Silber im Silberglanz, in den engen Grenzen zwischen 2,05 und 2,074; in der Verbindung mit Eisen und Schwefelkies aber zwischen den Zahlenwerthen 2,05 und 3,719, so wie in Vereinigung mit Arsenik zu Rauschroth zwischen 2,05 und 1,8932 enthalten seyn. Es lässt sich also zwar eine unendliche Anzahl von Werthen für das specifische Gewicht des Körpers A in der Verbindung $A + B$, innerhalb seines bekannten grössten und kleinsten Werthes denken, aber der wahre Werth kann nur derjenige seyn, der in der Formel $\frac{(m+n)\,ab}{mb+na}$ mit dem Werthe für b, von welchem gleichfalls nur das Maximum und das Minimum bekannt sind, das wirkliche durch die Beobachtung erhaltene specifische Gewicht c der Mischung $A + B$ giebt.

In der Verbindung $A + B$ von dem bekannten specifischen Gewichte c, wird also das specifische Gewicht von A in der Formel weder a noch α, und das von B weder b noch β seyn können, sondern das specifische Gewicht x des Körpers A, so wie das specifische Gewicht y des Kör-

Digitized by Google

pers B, welche ihnen nur allein in der bestimmten Verbindung $A + B$ zukommen, werden innerhalb der jedesmaligen Verdichtungsverhältnisse a und α, b und β, welche die Grenzen des Maximi und des Minimi bezeichnen, aufgesucht werden müssen. Nur in dem Falle, wenn beide Körper in der Verbindung $A + B$ ganz gleichmässig contrahirt oder expandirt werden, würde $x = \frac{1}{2}(a + \alpha)$ und $y = \frac{1}{2}(b + \beta)$ seyn. Das unter dieser Voraussetzung aus der Formel $\frac{(m+n)\,x\gamma}{my+nx}$ berechnete specifische Gewicht γ von verschiedenen Schwefel- und Iodmetallen, ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in welcher sich auch die Werthe von x und y, und das wirkliche specifische Gewicht c der Verbindungen, zur Vergleichung mit dem berechneten Werthe γ, aufgeführt finden.

Schwefelmetalle	x	y	c	γ
Zinnober . .	14,3073	2,15735	8,0602	8,081
Schwefelblei . .	12,05072	2,19215	7,5052	7,547
Schwefelsilber .	10,47435	2,062	6,8501	6,8502
Wismuthglanz .	12,50555	2,6016	7,0001	7,3555
Kupferglanz . .	10,2253	2,3655	5,9775	6,097
Schwefelkupfer im Maximo . .	8,6914	2,0467	4,1634	4,1633
Schwefelkadmium	7,89445	1,9	4,605	4,6401
Magnetkies . .	19,0786	2,4725	4,63	5,196
Schwefelzinn im Minimo . . .	7,50965	2,1138	4,8523	4,856
Musivgold . .	10,8435	2,3897	4,600	3,844
Schwefelzink .	7,1156	2,08385	3,9235	3,925
Schwefelantimon .	8,03165	2,372	4,752	4,8709
Rauschgelb . .	5,89025	2,1019	3,459	3,461
Rauschroth . .	5,38545	1,9716	3,5444	3,552

Iodmetalle	x	y	c	γ
Queckilberiodür .	12,5446	4,7889	7,6445	7,674
Quecksilberiodid .	16,2946	4,6531	6,2009	6,286
Iodblei . . .	9,7680	4,6355	6,0212	6,088
Iodsilber . . .	7,764	4,2091	5,0262	5,345
Iodkalium . .	1,057535	8,018	2,9084	3,124

Digitized by Google

Es ergiebt sich aus dieser Uebersicht, dass nur bei einigen von den aufgeführten Verbindungen die gemachte Voraussetzung nahe eintrifft, dass ihr aber bei keiner, allenfalls nur mit Ausnahme des Schwefelsilbers, des Schwefelkupfers im Maximo, des Schwefelzinns im Minimo und des Rauschgelbs entsprochen wird. Die Rechnung zeigt also, dass die Körper A und B in den Verbindungen $A+B$ auf eine sehr verschiedene Weise expandirt oder contrahirt werden, dergestalt, dass einmal das specifische Gewicht von A, ein anderes Mal das von B eine grössere Aenderung erleiden muss, damit die Verbindung $A+B$ das ihr zukommende specifische Gewicht c erhält. Aus diesem Verhalten der Körper bei ihrer chemischen Vereinigung leuchtet wenigstens aus rein mathematischen Verhältnissen die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenhangs ein, welcher zwischen der äussern Gestalt der Verbindung $A+B$ und den Verdichtungsverhältnissen von A und von B Statt findet. Es wird daher darauf ankommen, die Werthe von x und y für jede Verbindung $A+B$ aus dem bekannten specifischen Gewichte der Mischung, und aus den bekannten Verdichtungsverhältnissen von A und B durch einen mathematischen Calcul zu bestimmen, eine Bestimmung, die ohne Zweifel einen grossen Aufschluss über den Zusammenhang des Grades der Raumerfüllung mit der äussern Gestalt der zusammengesetzten unorganischen Körper geben wird.

Aber nicht allein diejenigen Körper, bei denen ein starker elektrischer Gegensatz Statt findet, sondern auch diejenigen, bei welchen ein solcher Gegensatz in einem ungleich geringern Grad angetroffen wird, ändern die räumlichen Verhältnisse bei ihrer Verbindung mit einander auf verchiedene Weise ab. Ich will unter den Metall-Legirungen nur zwei anführen, von denen die eine mit einer Expansion der Mischung, oder mit einer Verminderung des specifischen Gewichtes, die andere mit einer Contraction, oder mit einer Vergrösserung des specifischen Gewichtes verbunden ist.

Digitized by Google

Herr *Kupffer* bemerkt in seinen Untersuchungen über die Veränderungen des specifischen Gewichtes bei den Legirungen aus Zinn und Blei, dass eine Mischung aus 87,565 Blei und 12,435 Zinn besonders stark expandirt werde. Es ist hier a (für Blei) $=$ 11,3304 (nach Herrn *Kupffer's* Angabe) und b (für Zinn) $=$ 7,2911 (ebenfalls nach Hern *Kupffer's* Angabe). Das specifische Gewicht der Legirung, welches nach der Rechnung $=$ 10,6002 seyn müsste, wird nur $=$ 10,5551 gefunden. Berechnet man darnach die Werthe von α und β, so ergeben sich dieselben zu 11,27185 und 7,12316. Für $x=\frac{1}{2}(\alpha+a)$ und für $\gamma=\frac{1}{2}(\beta+b)$ ergiebt sich $\gamma=10{,}5553$, also ganz übereinstimmend mit dem wirklichen specifischen Gewichte der Legirung, zum Beweise, dass Blei und Zinn, in den angegebenen Verhältnissen der Mischung, auf eine ganz gleiche Weise expandirt werden, ein Erfolg, der bei anderen Mischungsverhältnissen von Blei und Zinn, ungeachtet die Mischung ebenfalls expandirt wird, nicht eintritt.

Herr *Lassaigne* (vgl. *Poggendorff's* Ann. XX. 542) bestimmt das specifische Gewicht einer aus 57,9 Eisen (A), und 42,1 Zinn (B) bestehenden Legirung zu 8,733. Nach der Berechnung sollte dasselbe nur 7,4404 seyn. Eisen und Zinn werden also in den angegebenen Verhältnissen der Mischung sehr stark contrahirt. Das Verdichtungsverhältniss für A findet sich zwischen 7,79 und 10,4773, so wie das für B zwischen 7,2905 und 10,2005. Für $x=\frac{1}{2}(\alpha+a)$ und für $y=\frac{1}{2}(\beta+b)$ erhält man $\gamma=8{,}966$. Weil aber $c=8{,}733$: so können beide Metalle in der aus 57,9 Eisen und 42,1 Zinn bestehenden Legirung nicht gleichmässig stark contrahirt, oder das Verdichtungsverhältniss muss bei beiden Metallen verschieden seyn.

Das Resultat der angestellten Untersuchungen dürfte in folgenden drei Sätzen enthalten seyn:

1) Die chemischen und die physikalischen Eigenschaften eines zusammengesetzten unorganischen Individui, namentlich die Verhältnisse der Mischung und das specifische Gewicht, können von den Bestandtheilen des Körpers

Digitized by Google

nicht abgeleitet werden, sondern sie haben ihren Grund in der eigenthümlichen Natur einer jeden Verbindung $A+B$.

2) Die angenommene Zusammensetzung des unorganischen Körpers $A+B$ aus Atomen von A und B, steht mit dem physikalischen und chemischen Verhalten des Körpers, besonders mit seinem specifischen Gewichte zu sehr im Widerspruch, als dass jene Annahme einige Wahrscheinlichkeit haben könnte. Daraus würde sich dann als eine nothwendige Folge ergeben müssen, dass die Form des unorganischen Körpers $A+B$ ihren Grund nicht in der Atomenzahl haben kann, aus welchen man sich A und B zusammengesetzt denkt, eine Annahme, welche durch die Erfahrung auch nicht bestätigt wird.

3) Weil jedem A ein Verdichtungsverhältniss zukommt, welches demselben nur allein in Verbindung mit einem bestimmten B, und auch dann nur in einer ganz bestimmten Mischung $A+B$ eigenthümlich ist: so ist es höchst wahrscheinlich, dass der Grad der Raumerfüllung mit der äussern Gestalt des Körpers in einem nothwendigen Zusammenhange steht, welcher dem strengen mathematischen Calcul unterworfen seyn muss.

Vermischte Notizen.

1. *Ueber die Einwirkung schädlicher Gase auf die Vegetation,*

von

Macaire *).

Als ich gegen Hrn. *De Candolle* den schädlichen Einfluss des Chlors auf mehrere Pflanzen erwähnte, forderte

*) Aus der *Biblioth. univers.* (Mai 1832. S. 50 ff.) übersetzt von *Ad. Duflos.*

Digitized by Google

mich derselbe auf, zu untersuchen, ob diese schädliche Wirkung bei Tag oder bei Nacht Statt finde, indem er mich an das Urtheil der Chemiker erinnerte, welche, wegen der Ausdünstungen der Fabriken, worüber sich die Oekonomen beklagten, befragt, fast immer dahin entschieden hätten, dass die Wirkung der Gase auf die Pflanzen null sey. Unser gelehrte College vermuthete, dass diese Versuche wahrscheinlich bei Tage, wo die Pflanzen kein Gas absorbiren, angestellt worden wären; ein Umstand, welcher über die Verschiedenheit der erhaltenen Resultate Aufschluss geben würde. Nachstehende sind nun die, in dieser Beziehung unternommenen, Versuche.

Chlor. Eingewurzelte Pflanzen von *Euphorbia*, *Mercurialis*, *Brassica*, *Senecio*, *Sonchus oleraceus* wurden des Morgens in ein grosses Gefäss gestellt, worin sich Chlorkalk befand. Die Wurzeln tauchten ausserhalb des Glases; die Menge des entwickelten Chlors war bei weitem nicht so beträchtlich, um auf das vegetabilische Gewebe zerstörend einwirken zu können. Bis zum Abend hatten die Pflanzen nicht im mindesten gelitten, und der Chlorgeruch war noch derselbe. Sie verblieben die Nacht über in demselben Gefäss, ohne dass neues Chlor hinzugesetzt worden wäre; den nächsten Morgen waren sie sämmtlich verwelkt, mit Ausnahme des Kohls. Der Chlorgeruch war gänzlich verschwunden, und durch einen andern, ziemlich unangenehmen Geruch ersetzt.

Dieser Versuch, mehrmals und unter Anwendung stärkerer Chlorentwickelung wiederholt, hatte stets denselben Erfolg; die Pflanzen hielten während des Tages in einer starken Chloratmosphäre aus, verwelkten aber des Nachts in einer viel schwächern.

Salpetersäure. Der Versuch, in derselben Weise wie der vorhergehende mit salpetersauren Dämpfen des Nachts begonnen, zeigte Morgens die Pflanzen verwelkt; einige Blätter waren indess durch die Wirkung der Säure gebräunt. Als der Versuch am Tage mit derselben Dosis wiederholt wurde, fanden sich zwar auch mehrere Blätter gebräunt, die andern waren aber unverwelkt geblieben.

Digitized by Google

Salpeterigsaures Gas. Dieses Gas scheint für die Pflanzen ein heftiges Gift zu seyn; in sehr kleinen Dosen angewandt, werden sie des Nachts bald davon getödtet. Während des Tages schienen sie kaum davon verändert zu werden, wiewohl die Gasentwickelung beträchtlich war.

Schwefelwasserstoffgas. Genau dasselbe Resultat. Die Pflanzen verblieben die Nacht über in demselben Gasgemische, welches beim Zutritte des Lichts ohne Einfluss darauf gewesen war. Des Morgens waren sie alle, mit Ausnahme des Kohls, verwelkt, und das Gas war absorbirt.

Salzsäuregas. Dieselben Resultate. Die Pflanzen werden den Tag über nicht getödtet, selbst wenn so viel Gas da ist, dass einige Blätter davon gebräunt werden; des Morgens sind sie gänzlich getödtet und haben den bereits erwähnten eigenthümlichen Geruch hinterlassen. Indess ist auch hier der Kohl wieder auszunehmen.

Aus diesen Versuchen scheint also hervorzugehen, dass viele Gase der Vegetation zwar hinderlich sind, dass sich aber deren Wirkung nur bei Abwesenheit des Lichts äussert, wie solches *De Candolle* vorhergesehen hatte.

---

2. *Ueber die Darstellung des oxydirten Wassers (bi-oxyde d'hydrogène),*

von

T h é n a r d *).

(Gelesen in der Königl. Akademie der Wissenschaften im April 1832).

Die Chemiker, welche sich mit der Darstellung des Wasserstoffhyperoxyds oder des oxydirten Wassers beschäftigt haben, wissen, dass das Baryumhyperoxyd, dessen man sich dazu bedient, jederzeit Manganoxyd enthält; dass dieses Oxyd aus den Porcellanretorten herrührt, in denen der salpetersaure Baryt geglühet wird, und dass es

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* T. L. (Mai 1832.) S. 80—88. übersetzt vom Herausgeber.

Digitized by Google

die Zerlegung einer ziemlich grossen Menge oxydirten Wassers veranlasst, sobald man es aus der Auflösung niederschlagen will. Diese Zersetzung vermehrt die Schwierigkeiten der Darstellung desselben, und ist in der That die einzige, welche wirklich vorhanden.

Ich habe die Wirkungen des Manganoxydes zu neutralisiren versucht und habe diese Absicht durch Hinzufügung von etwas Phosphorsäure erreicht; es bildet sich dann phosphorsaures Manganoxyd, welches keinen zersetzenden Einfluss auf das oxydirte Wasser ausübt.

Nach Auflösung des Baryumhyperoxyds in Hydrochlorsäure und Darstellung einer gehörig mit Sauerstoff geschwängerten Flüssigkeit, muss man demgemäss auf 100 Th. des Oxydes höchstens 2 bis 3 Theile concentrirter Phosphorsäure hinzufügen, und die Flüssigkeit sodann mit gewässertem und feinzertheilten Hyperoxydhydrat übersättigen, welches die Kiesel- und Thonerde im freien und das Eisen- und Manganoxyd im Zustande phosphorsaurer Salze fällen wird. Diese vier Substanzen schlagen sich auf einmal in Flockenform nieder und müssen anf einem Leinentuche gesammelt werden; die Flüssigkeit wird leicht hindurchlaufen; im Nothfalle wird sie filtrirt.

Damit diese Operation aber leicht von Statten gehe, ist es nöthig, die Flüssigkeit zur Sättigung mit dem Baryumhyperoxyd nur in ganz klarem Zustand anzuwenden. Die Gegenwart von viel schwefelsaurem Baryte würde der Vereinigung der Flocken und dem Filtriren der Flüssigkeit durch die Leinwand hinderlich seyn.

Ueberdiess wird, wenn die Flüssigkeit auf den Punct gebracht worden, dass sie blos noch Wasser, Wasserstoffhyperoxyd und Chlorbaryum enthält, schwefelsaures Silberoxyd, im gepulverten und sehr schwach sauren Zustande hinzugeschüttet, welches Salz man sich durch Glühen von reinem salpetersauren Silber mit Schwefelsäure in einem Platintiegel verschafft; man rührt das Ganze mit einem Glasstäbchen um, und erkennt die vollständige oder fast vollständige Zersetzung des Chlorbaryums an dem Hellwerden der Flüssigkeit. Um den Punct vollständiger Zersetzung

Digitized by Google

zu erreichen, müssen alsdann kleine Mengen sehr verdünnter Chlorbaryum- oder schwefelsaurer Silberlösung, je nachdem dieses oder jenes Salz vorherrscht, hinzugefügt werden.

Jetzt muss die Flüssigkeit, wie zuvor, wiederholt durch Leinwand geseihet werden, um die niedergefallenen Stoffe zu scheiden. Diese Art des Filtrirens gelingt sehr gut; sie geht rasch von Statten und ist mit wenigem Verluste verknüpft.

Durch die so eben beschriebenen Handgriffe kann man die Flüssigkeit, vor der Concentration, ohne Hinderniss, sehr schnell mit dem 60 bis 80fachen ihres Volums Sauerstoff anschwängern; nur ist es viel bequemer, anstatt das Hyperoxyd in einem gläsernen Gefäss aufzulösen, diese Auflösung in einer von Eis umgebenen Platin- oder Silberschale zu bewerkstelligen, und durch fortwährendes Reiben des bereits gewässerten und feinzertheilten Hyperoxydes mit einem Pistille zu unterstützen.

Es würde ganz unbezweifelt wohl möglich seyn, die Flüssigkeit im Zustande vollkommener Neutralität zu erhalten, besser aber ist dieselbe ganz schwach mit Schwefelsäure angesäuert zu lassen; durch einige Tropfen Barytwasser kann diese späterhin niedergeschlagen und jede zufällige Zersetzung des Wasserstoffhyperoxydes dadurch vermieden werden.

Nachdem diese Flüssigkeit nun endlich von Neuem, nicht mehr durch Leinewand, sondern durch Papier, filtrirt worden, concentrirt man sie, wie gewöhnlich, unter dem Recipienten einer Lupftpumpe.

---

3. *Baryumhyperoxyd.*

Dieses zur Darstellung des oxydirten Wassers unentbehrliche Material hat *Liebig* *) auf folgende sehr einfache Weise bereiten gelehrt. Man erhitzt kaustischen Baryt in einen Platintiegel bis zum kaum merkbaren Glühen über der Spirituslampe, und streut nach und nach in kleinen Men-

*) *Poggendorff's* Ann. XXIV. S. 172.

Digitized by Google

gen chlorsaures Kali darauf. Unter Erglühen verwandelt sich dadurch die Baryterde in Hyperoxyd. Aus der völlig erkalteten Masse wäscht man das Chlorkalium mit kaltem Wasser aus; das Hyperoxyd verwandelt sich in Hydrat und bleibt als weisses Pulver zurück, welches man ohne Anwendung von Wärme an der Luft trocknet. Zufolge einer annähernden Analyse fand Herr Prof. *Liebig* darin 6 Atomen Wasser. *D.*

---

4. *Iodsaure Salze.*

Henry d. J. *) hat das vorhergehende Verfahren *Liebig's* auch zur Darstellung iodsaurer Salze anzuwenden gesucht. Er schmilzt einen Theil Iodkalium in einem geräumigen hessischen Tiegel, entfernt diesen vom Feuer, sobald sich der Inhalt im Flusse befindet, und wirft, während das Salz noch halbflüssig ist, $1\frac{1}{3}$ bis $1\frac{1}{2}$ chlorsaures Kali portionweise hinein. Das Gemenge kocht mit lebhaftem Brausen auf, verdickt sich, wird weiss, undurchsichtig, zellig. Man lässt es erkalten, nimmt die Masse heraus, pulvert sie, und behandelt sie mit heissem Wasser, welches beim Erkalten und durch Vermischen mit Alkohol das iodsaure Kali fallen lässt. Als salpetersaures Kali statt chlorsauren Kali's zu obigem Versuch angewandt wurde, entstand etwas, doch nur wenig iodsaures Kali.

So interessant nun auch diese so eben mitgetheilte Erfahrung an und für sich ist, so dürfte sie doch zur Darstellung der Iodsäure und iodsaurer Salze kaum mit dem Nutzen angewandt werden können, welchen *Henry* derselben beimisst. Das beste Verfahren zur Darstellung der Iodsäure im isolirten Zustand ist gewiss die Oxydation des Iods durch höchst concentrirte Salpetersäure in der Weise, wie sie im N. Jahrbuche B. II. S. 499 beschrieben worden ist. Die neuesten entgegengesetzten Behauptungen von *Sérullas* beruhen auf einem Irrthum. *D.*

*) *Journ. de Pharmac.* etc. Juli 1832. S. 345 ff.

Digitized by Google

5. *Verwandelung der schwefeligen Säure in Schwefelsäure durch Platinwirkung.*

In *Poggendorff's* Annalen Bd. XXIV. S. 609 theilt *Doebereiner* die interessannte Nachricht mit, dass es ihm gelungen sey, ein Gemisch von 2 Volumen schwefeliger Säure und einem Volum Sauerstoffgas mit Hülfe hygroskopisch feuchten Platinmohrs zu rauchender Schwefelsäure zu verdichten. Eine ähnliche Erfahrung ist gleichzeitig in England von *Peregrine Phillips* d. J., Essigfabricanten zu Bristol gemacht worden. Derselbe hat nämlich vor Kurzem ein Patent auf eine neue Art, die englische Schwefelsäure zu erzeugen, genommen, welche darin besteht, dass man schwefeligsaures Gas, nachdem es, in einem besonders dazu eingerichteten Ofen, durch Verbrennung von Schwefel oder Schwefelkies erzeugt und in gehörigem Verhältnisse mit atmosphärischer Luft gemengt worden ist, mittelst einer Luftpumpe durch Röhren von Platin oder Porcellan leitet, welche Platindrath oder Platinschwamm enthalten und bis zum starken Glühen erhitzt worden. Das gebildete schwefelsaure Gas wird Behufs der Verdichtung in cylindrische, 8 Fuss weite und 30 Fuss hohe Kammern von Sandstein, die inwendig mit Blei überzogen und bis zur Decke mit Quarzstücken angefüllt sind, geleitet. Diese Quarzstücke dienen zum fortwährenden Herabträufeln der vorgeschlagenen Flüssigkeit (Wasser oder verdünnte Schwefelsäure), welche am Boden eine 14 Zoll hohe Schicht bildet, und durch ein Pumpwerk beständig gehoben und mittelst eines Siebes von Blei beständig über dieselben ausgegossen wird.

G. Magnus hat diese Angabe von *Phillips* geprüft und bestätigt gefunden.*) *D.*

*) Bei dieser Gelegenheit werde auch bemerkt, dass die Entstehung von wasserleerer Schwefelsäure bei langsamer Rectification von nicht rauchender englischer Schwefelsäure, worauf schon früher *C. G. Gmelin* aufmerksam gemacht hat, unlängst wieder von *H. Hess* in St. Petersburg beobachtet worden ist (*Poggendorff's* Ann. XXIV. S. 652).

Digitized by Google

6. *Ueber das rothe Phosphoroxyd und über die weisse Substanz, welche gewöhnlich für eine Verbindung dieses Oxydes mit Wasser angesehen wird,*

von

J. P e l o u z e *)

Repetitor an der polytechnischen Schule.

(Gelesen in der philomathischen Gesellschaft am 28. Juni 1832).

Längst weiss man, dass der Phosphor beim Verbrennen an der Luft einen unlöslichen rothen Rückstand, nach Umständen in mehr oder weniger reichlicher Menge, hinterlässt. Diese Substanz ist bis jetzt noch eben so wenig einer genauern Untersuchung unterworfen worden, als diejenige weisse, welche den im Wasser aufbewahrten Phosphor mit der Zeit überzieht. Man betrachtet die rothe Substanz gewöhnlich als ein eigenthümliches Oxyd, die weisse als eine Verbindung dieses Oxydes mit Wasser; aber diese Meinung, welche sich auf keine Thatsache gründet, ist nur mit Rückhalt und blos als wahrscheinlich ausgesprochen worden.

Die in dieser Notiz aufgezeichneten Versuche habe ich in der Absicht unternommen, eine Frage aufzuklären, deren Lösung, wie sie auch ausfallen mochte, für die Geschichte eines so merkwürdigen Körpers, wie der Phosphor, von Interesse seyn musste. Sie bestätigen die Meinung, dass die rothe Substanz wirklich ein eigenthümliches Oxyd ist, und beweisen zugleich, dass die weisse Materie eine Verbindung oxydfreien Phosphors mit Wasser, analog dem von *Faraday* analysirten Chlorhydrat, ist.

Rothes Phosphoroxyd.

Zur Darstellung desselben habe ich das im *Traité de Chimie* von *Berzelius* angegebene Verfahren befolgt. Dieses besteht darin, dass man den Phosphor in kochendem Wasser schmelzen lässt und mittelst einer Röhre einen Strom von Sauerstoffgas hineinleitet. Hierdurch entsteht

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* T. L. (Mai 1832.) S. 83—91. übersetzt vom Herausgeber.

Digitized by Google

eine Verbrennung des Phosphors unter dem Wasser; es bildet sich Phosphorsäure, welche sich darin auflöst und Phosphoroxyd, welches in Gestalt leichter Flocken von zinnoberrother Farbe in der Flüssigkeit schwimmt. Wenn im Innern des Wassers kein Feuer mehr ausbricht, so lässt man es klar werden, giesst die saure Flüssigkeit von Oxyd ab, wäscht dieses aus und bringt es in einen Destillationsapparat; zuerst geht Wasser über, dann dem Oxyde noch anhangender Phosphor. Das in der Retorte zurückbleibende Oxyd wird endlich nochmals gewaschen, um es von der geringen Menge von Phosphorsäure zu befreien, welche sich bei der Destillation erzeugt. Zuletzt hat man dasselbe nur noch zu trocknen. Dasjenige, welches zu meinen Versuchen angewandt worden, wurde im Luft entleerten Raume neben einem Gefässe concentrirter Schwefelsäure getrocknet. Ich habe es drei Tage lang darin gelassen.

Die Eigenschaften dieses Oxydes sind folgende:

Es ist roth, geruch- und geschmacklos, dichter als Wasser, vollkommen unauflöslich in demselben, so wie im Aether und Alkohol, in fixen und wesentlichen Oelen. Im Finstern leuchtet es nicht, selbst dann nicht, wenn man es zwischen zwei rauhen Körpern, z. B. zwei Korkstücken, lebhaft reibt.

Beim Zutritte der Luft der Wirkung der Hitze unterworfen, entzündet es sich nur erst in eine der Dunkelrothglühhitze naheliegenden Temperatur. Eine kleine Menge dieses Oxydes wurde in eine Glasröhre eingebracht, welche sich in eine Kugel von grosser Capacität endigte, die man $\frac{1}{4}$ Stunde lang in ein kochendes Quecksilberbad eingetaucht erhielt. Das Oxyd widerstand dieser Temperatur vollkommen, selbst als Quecksilber in die Kugel eingebracht wurde, was dazu dienen sollte, die Zersetzung des Oxydes durch die wechselseitige Verwandtschaft jenes Metalles mit dem Phosphor zu bestimmen.

In der Temperatur des Rothglühens verbrennt das Oxyd beim Zutritte der Luft und verwandelt sich gänzlich

Digitized by Google

in Phosphorsäure. In einer an beiden Enden verschlossenen Röhre zerfällt es in Phosphor und Phosphorsäure, welche Umbildung vorher zu sehen war.

Die Schwefelsäure zeigt in gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung darauf; in der Hitze geben beide Körper zur Erzeugung von Phosphorsäure und von schwefeliger Säure Veranlassung.

Salpetersäure und salpeterige Säure greifen es mit ungemeiner Kraft an; sie entflammen es augenblicklich und verwandeln es in Phosphorsäure, was um so merkwürdiger ist, weil das rothe Oxyd der vereinten Wirkung von Wärme und Luft viel besser widersteht, als der Phosphor, auf welchen die Salpetersäure in der Kälte beinahe gar nicht einwirkt. Sehr wahrscheinlich rührt die ungemeine Lebhaftigkeit dieser Verbrennung von der grossen Zertheilung des Oxydes her, und der Phosphor würde wohl dieselbe Erscheinung darbieten, wenn es möglich wäre, ihn in Form eines sehr zarten Pulvers zu erhalten.

Das in trockenes oder feuchtes Chlorgas eingetragene rothe Phosphoroxyd entflammt darin augenblicklich und die Ergebnisse dieser Wirkung sind Phosphorsäure und Phoschlorid (*perchlorure de phosphor*). Bei bloser Berührung mit chlorsaurem Kali in der Kälte bringt dieses Oxyd eine ungemein heftige Detonation hervor.

Auch der Salpeter verpufft damit, aber mit weniger Kraft und erst bei schwacher Erwärmung.

Die organischen Substanzen müssen, um deren Entzündung durch diesen Körper zu bewirken, damit gemengt und mehr oder weniger erwärmt werden.

Durch den Schwefel wird er erst in einer dessen Schmelzpuncte naheliegenden Temperatur zersetzt und ohne Detonation, welche so leicht beim blosen Phosphor Statt findet. Ich habe diesen Versuch, dessen Resultat mich sehr in Verwunderung brachte und mich ausser Stand setzte, eine rationelle Erklärung der Phosphorfeuerzeuge aufzufinden, mehrmals wiederholt.

Diese Feuerzeuge werden bekanntlich so bereitet, dass man eine Röhre von Glas oder Blei zur Hälfte mit

Digitized by Google

Phosphor füllt, denselben mit einem erhitzten Eisendraht entzündet und dann, unter fortwährendem Umrühren, so lange brennen lässt, bis er auslöscht. Während dieser Operation entsteht Phosphoroxyd und phosphorige Säure, welche, mit nicht oxydirtem Phosphor gemischt, zurückbleiben.

Man nimmt gewöhnlich an, dass das Phosphoroxyd verbrennlicher, als dessen Radical, und die Gegenwart desselben die Ursache der Entzündung der in dieses Gemeng eingetauchten Schwefelhölzchen sey. *Berzelius* giebt in seinem *Traité de Chimie* eine andere Erklärung dieser Erscheinung; er glaubt, dass die phosphorige Säure, indem sie mit Schnelligkeit das Wasser und den Sauerstoff der Luft anzieht, eine Flamme erzeuge, welche den Schwefel und das Holz entzündet.

Die geringe Lebhaftigkeit, mit welcher das Phosphoroxyd, im Vergleiche mit dem nicht oxydirten Phosphor, auf den Schwefel und auf die organischen Stoffe wirkt, haben mich zu der Untersuchung veranlasst, ob nicht vielleicht die Rolle des Phosphoroxydes bei den Phosphorfeuerzeugen einzig und allein in der dadurch bewirkten Zertheilung des Phosphors bestehe. Diess ist auch wirklich der Fall.

In eine enge Glasröhre wurde Phosphor und ein wenig Phosphoroxyd eingebracht und die Röhre im Marienbade bis auf 45° erhitzt. Sobald der Phosphor geschmolzen, wurde diese herausgenommen und das Gemenge mit einem Glasstäbchen so lange umgerührt, bis es erstarrt war. In dieser Weise wurde eine Substanz erhalten, welche nicht blos die Zündhölzchen, sondern freiwillig selbst beim Zutritte der Luft entflammt, wenn man eine kleine Menge davon mit einem Eisendrahte herausnimmt.

Sehr fein gepulverte Kieselerde und mehrere andere indifferente Substanzen geben dasselbe Resultat, und die Magnesia, welche man bisweilen bei Bereitung der Phosphorfeuerzeuge anzuwenden pflegt, übt ohne Zweifel keine andere Function aus. *)

*) Ohne Zweifel ist hierbei nicht blos die feine Zertheilung des Phosphors, sondern zugleich der Contact mit dem he-

Digitized by Google

Die Analyse des rothen Phosphoroxydes wurde durch Säuerung desselben mit Salpetersäure bewerkstelligt, welche hinlänglich mit Wasser verdünnt war, damit die Einwirkung nicht zu ungestüm werde; die Flüssigkeit wurde sodann mit einem grossen Ueberschusse von Bleioxyd gesättigt und in einem Platintiegel bis zum Rothglühen erhitzt, um das salpetersaure Bleioxyd zu zerstören. Da die Gewichte des Phosphoroxyds und des Bleioxydes bekannt waren, so war nur noch nöthig, die Quantität des Sauerstoffes zu bestimmen, welche von dem Phosphoroxyde bei dessen Umwandlung in Phosphorsäure absorbirt worden war, was durch Wägung des Tiegels nach dem Glühen bewerkstelligt wurde *).

Erster Versuch.

Gewicht des Phosphoroxyds . . .	=	0,500
„ des Bleioxyds . . .	=	10,000
„ der geglüheten Masse . .	=	10,970

Zweiter Versuch.

Gewicht des Phosphoroxyds . . .	=	0,685
„ des Bleioxyds . . .	=	10,000
„ der geglüheten Masse . .	=	11,229

In dieser Weise habe ich gefunden, dass das Phosphoroxyd aus 85,5 Phosphor und 14,5 Sauerstoff besteht, welchen Zahlen die Formel $P^{\frac{3}{2}}0$ entspricht, wenn man die Zahl 196,142 für das Atomgewicht des Phosphors annimmt, und der Formel P^3O^2, wenn man das ältere Atomgewicht dieses Körpers 392,285 zu Grunde legt. Die neuen Versuche des Herrn *Dumas* über die Dichtigkeit des Phosphordampfes **) gestatten keine Wahl zwischen beiden

terogenen Körper in Betracht zu ziehen, der wie bekannt, bei chemischen Actionen eine wichtige, wenn auch noch nicht gehörig erkannte, Rolle spielt. Namentlich scheinen Verpuffungen und Explosionen dadurch sehr befördert zu werden. *D. H.*

*) Der Tiegel, welcher zu diesen Glühversuchen angewandt worden, wurde dabei nicht beschädigt. Ich habe nach jedem Versuche die Abwesenheit von salpetersaurem Blei und von Mennige durch directe Versuche ausser Zweifel gesetzt. *P.*

**) Vgl. den vorliegenden Bd. d. N. Jahrb. Hft. 5. S. 300. *D. H.*

Digitized by Google

Zahlen, man müsste denn der Voraussetzung entsagen, dass die einfachen Gasen in gleichem Volum eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten.

Nimmt man daher 392,285 für das Atomgewicht des Phosphors an, so sind dessen Verbindungen mit dem Sauerstoffe folgendermassen zu repräsentiren:

1 Vol.	Phosphor	+ $\frac{3}{2}$ Vol.	Sauerstoff	=	rothem Oxyd.
1 „	„	+ 1 „	„	=	hypophosphoriger Säure (Analyse des H. *H. Rose*).
1 „	„	+ 3 „	„	=	phosphoriger Säure.
1 „	„	+ 5 „	„	=	Phosphorsäure.

Das Phosphorhydrat besteht aus gleichen Volumen von Phosphor- und Wasserdampf.

Phosphorhydrat.

Dieser Stoff, den man bisher für Phosphoroxydhydrat hielt, ist weiss, geschmacklos, im Wasser unlöslich. Er verbreitet an der Luft denselben Geruch, wie der Phosphor. Wie dieser leuchtet er im Dunkeln. Seine Dichtigkeit beträgt 1,515 bei + 15°.

Kalt mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung gesetzt, zerfällt es, giebt sein Wasser an die Säure ab und der Phosphor wird frei.

In einer Temperatur von 43°, und selbst ein wenig unter derselben, zersetzt sich das Phosphorhydrat ebenfalls in Wasser und in Phosphor, welcher mit allen demselben eigenthümlichen physischen und chemischen Eigenschaften zum Vorscheine kommt. Er enthält keine grössere Menge Oxyd, als der destillirte Phosphor, und erscheint in vollkommener Durchsichtigkeit.

Um die Quantität des Wassers zu bestimmen, welche in dieser Verbindung enthalten ist, habe ich auf Josephpapier getrocknetes Phosphorhydrat in eine gewogene, an einem Ende verschlossene und am andern durch Kork verstopfte Röhre eingebracht, und diese sodann durch heisses Wasser, um zu verhüten, dass nicht etwas Phosphor dabei verbrenne, bis auf 50° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Wasser aus der Röhre ausgegossen, diese mit zusam-

Digitized by Google

mengerolltem Papier ausgetrocknet und dann wiederholt gewogen.

Gewicht der leeren Röhre . . .	= 6,370	Gr.
„ derselben mit dem Hydrate .	= 7,310	„
„ „ „ nach Entfernung des Wassers	= 7,195	„

Diesem Versuche nach besteht das Phosphorhydrat aus 100 Theilen Phosphor und 14,33 Th. Wasser, oder aus 2 Atomen Phosphor und 1 At. Wasser, ($P^2 + H^2 O$) wenn man die Zahl 392, 285 für das Atomgewicht des Phosphors annimmt.

Die Chemie bietet nur noch ein einziges Beispiel ähnlicher Verbindungen im Chlorhydrate dar. Nach Herrn *Faraday* zersetzen sich die Krystalle des Chlorhydrats und zerfallen schon bei 4° in Chlorgas und in Wasser. Es findet sich mithin zwischen den Hydraten des Phosphors und des Chlors eine Verwandtschaft, welche vielleicht nicht ohne Interesse ist. Lässt sich nicht aus der geringen Kraft, mit welcher die Bestandtheile dieser Verbindungen zusammenhangen, der Schluss ziehen, dass man nur desshalb eine so beschränkte Anzahl ähnlicher Verbindungen kenne, weil sie, in Folge ihrer Unbeständigkeit, in demselben Momente wieder zerfallen, in welchem sie sich bilden?

Ich war nicht im Stand, ein anderes Verfahren zur Darstellung des Phosphorhydrats aufzufinden, als das bekannte. *Dumas* verdanke ich die fünf bis sechs Grammen, welche mir davon zu meinen Versuchen gedient haben. Es hatte sich im Laufe mehrerer Jahre auf der Oberfläche einiger in Wasser aufbewahrter Phosphorcylinder gebildet. Ohne Schwierigkeit gelang es mir, dasselbe von dem Theile des Phosphors zu trennen, welcher dieser Cementation entgangen war.

Die Gegenwart der Luft ist zur Bildung des Phosphorhydrates keineswegs unerlässlich; wenigstens lässt sich diess aus seiner Zusammensetzung schliessen. Von Herrn *Robiquet* habe ich erfahren, dass er in *Fourcroy's* Laboratorium eine gewisse Menge dieser weissen Materie gesehen habe, als Ueberzug eines Phosphors, den man eine lange Reihe von Jahren in einem mit ausgekochtem Wasser voll-

Digitized by Google

kommen angefüllten und wohl verstopften Gefäss aufbewahrt hatte.

Was die Behauptung anlangt, dass der mit weisser Rinde überzogene Phosphor bei der Destillation eine grössere Menge rothen Phosphoroxydes hinterlasse, so wird deren Unrichtigkeit sowohl durch die Eigenschaften, als durch die Zusammensetzung dieser beiden Verbindungen bewiesen *).

---

7. *Ueber die directe Bildung von Iodoxyd und von iodiger Säure und über den Stickstoffgehalt der Mineralwasser von Castellamare,*

vom

Cavaliere *Luigi Sementini* zu Neapel **).

(Aus einem Brief an den Secretär der Royal Institution.)

Ich setze voraus, dass Ihnen meine Versuche über die Iodinverbindungen, die Darstellung des Iodinoxyds und der iodigen Säure betreffend, bekannt sind ***). Letztere wurde erhalten durch Zusammenreiben von chlorsaurem

*) Beim Durchlaufen der verschiedenen Abhandlungen, welche über den Phosphor geschrieben worden, habe ich eine, im Jahr 1823 vom Professor *Branchi* in Pisa publicirte, bemerkt, in welcher dieser Chemiker erzählt: „dass der dem Einflusse der rothen, und der, von den leuchtenden abgesonderten, blos wärmenden Lichtstrahlen ausgesetzte Phosphor seine Durchsichtigkeit behalte und sich nicht färbe; und dass er, nach dem Schmelzen, meist wenige Grade unter 45° wieder fest werde, bisweilen aber, ohne dass es möglich sey, eine Erklärung dieser Erscheinung aufzufinden, könne er bis auf — 1°,5 erkältet werden, ohne zu erstarren.“ Ich habe diesen letztern Versuch viele Male wiederholt, habe aber die Erstarrung desselben nie weiter als bis auf + 15° verzögern können. *P.* (Vielleicht ist die 1813 erschienene Abhandlung von *Bellani* [im *Giorn. di Fis.* T. VI.] gemeint, die leider uns nicht zur Hand ist. *D. H.*)

**) Aus dem *Journ. of the Roy. Inst.* No. IV. Aug. 1831. S. 77—80 im Auszuge vom Herausgeber übersetzt.

***) Vgl. *Quat. Journ. of Sc.* Vol. XVII. 381. u. Vol. XXIII. 477 (auch dieses Jahrb. XIX. 109—110.)

Digitized by Google

Kali mit Iodin und Erhitzung dieses Gemengs in einem Destillationsapparate. Weil *Wöhler* aber eingeworfen hatte, dass die in dieser Weise erhaltene Substanz ein Iodinchlorid und keine eigenthümliche Säure sey, so war ich genöthigt die Versuche abzuändern, und beeile mich, die dadurch erhaltenen Resultate ungesäumt den Mitgliedern der Royal Institution vorzulegen.

In Erwiderung gegen *Wöhler's* Einwürfe unternehme ich zu beweisen, dass bei allen Gelegenheiten, wo Iodin in Berührung mit reinem Sauerstoffgas, oder selbst mit atmosphärischer Luft, gebracht wird, in hoher Temperatur, ohne Vermittelung einer andern Substanz, Vereinigung, und zwar zuerst Bildung von Iodinoxyd und späterhin von iodiger Säure, eintrete. Ich leite Ihre Aufmerksamkeit auf die Bedingung einer *erhöheten* Temperatur, weil in der zu Paris erscheinenden französischen Uebersetzung der Chemie von *Berzelius* eine *niedere* Temperatur angegeben ist, welche den Erfolg des Versuches, den ich die Ehre haben werde vorzutragen, verhindern würde.

An das eine Ende einer Röhre von geschmiedetem Kupfer von dem Durchmesser einer Barometerröhre, dessen anderes gekrümmtes Ende in eine capillare Mündung ausläuft, wird eine mit Sauerstoff, oder auch blos mit atmosphärischer Luft, gefüllte und mit einem Hahne versehene Blase befestigt. Unter die von passenden Trägern unterstützte Röhre wird eine längliche vielflammige Weingeistflamme so aufgestellt, dass diese Röhre ihrer ganzen Länge nach davon erhitzt wird. Das gekrümmte und zugespitzte Ende der Röhre ragt in den Tubulus einer geräumigen Retorte hinab, in welche es luftdicht einlutirt wird, und unter deren Bauch eine zweite grosse Weingeistlampe gestellt wird. Wenn Röhre und Retorte gehörig erhitzt sind, so wird die Blase von einem Gehülfen, nach Oeffnung des Hahnes, mässig gedrückt, um die Luft durch das capillare Ende der Röhre hindurch zu zwängen, während man gleichzeitig einen Löffel voll Iodin so in den Hals der Retorte einführt, dass es unmittelbar unter die Capillarmün-

Digitized by Google

dung der Röhre zu liegen kommt *). Alsbald verwandelt sich das Iodin in Dampf, der unmittelbar mit dem erhitzten Sauerstoffgas in Berührung kommend, sich mit demselben verbindet, und eine bernsteingelbe Farbe annimmt; dieser Dampf verdichtet sich in dem Halse der Retorte zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche das von mir zuerst entdeckte Iodinoxyd darstellt. Bei Fortdauer des Gasstromes habe ich in zwei Fällen iodige Säure erhalten; indess fühle ich mich verpflichtet, offen zu gestehen, dass ich im Verfolge meiner Versuche dieses Resultat nicht wieder erhalten habe, ohne im Stande zu seyn, von der Ursache dieser Abweichung Rechenschaft zu geben. Indess wird nichts desto weniger, sowohl auf diesem Wege, wie auf jedem andern, wo man dem Iodin in hoher Temperatur sich mit dem Sauerstoffe zu verbinden Gelegenheit giebt, beständig Iodinoxyd erhalten. Ein neuer Versuch, durch welchen dieser Körper in beträchtlicher Menge ohne complicirten Apparat und auf so einfachem Weg erhalten wird, dass gar keine Zweifel oder Streit über dessen Natur sich erheben kann, ist nachfolgender.

Baryumhyperoxyd wird eine Zeit lang mit Iodin in solchem Verhältnisse, dass das Iodin vorwaltet und die Mischung eine schwärzliche Farbe annimmt, innig zusammengerieben. Dieses Pulver wird nachher in eine kleine Retorte mit langem Hals eingebracht und der Hitze einer grossen Weingeistlampe ausgesetzt. Dem zuerst auftretenden violetten Dampfe folgt der gelbe des Iodinoxyds, welcher sich allmälig im Halse der Retorte verdichtet und endlich von demselben herabtropft. Das nämliche Resultat wird auch mit Baryum-Protoxyd erhalten, aber die Wirkung ist minder deutlich und das Product weniger reichlich. Man mag indess mit dem Oxyd oder mit dem Hyperoxyd arbeiten, immer wird Sauerstoffgas dabei entwickelt.

Waren die angewandten Substanzen wasserfrei, so

*) Der Apparat ist so einfach und die Darstellung der Operation so klar, dass die dem Originale beigegebene Zeichnung überflüssig erschien. *D. H.*

Digitized by Google

bemerkt man folgende charakteristische Eigenschaften an dem Iodinoxyd:

1) Es besitzt eine bernsteingelbe Farbe.

2) Es ist löslich in Wasser und Alkohol und bildet damit gefärbte Lösungen.

3) Es ist dickflüssig wie Oel, und oft ist es nöthig, den Hals der Retorte zu erwärmen, um es sammeln zu können; nachher bleibt es flüssiger. Der Ueberschuss von Iodin giebt häufig Veranlassung, dass mit dem Iodinoxyd etwas veilchenblauer Iodindampf übergeht, was indess ohne Einfluss auf die Resultate der Operation ist, da beide Körper sich nicht mit einander mischen. Wenn das Iodin und das Baryumoxyd nicht vollkommen trocken sind, so fällt das Iodinoxyd viel flüssiger aus. Es ändert die blaue Farbe des Lackmuspapiers in Smaragdgrün um.

Der Sauerstoff ist in demselben so schwach an das Iodin gebunden, dass die blose Berührung mit einem verbrennlichen Körper genügt, um diese Verbindung in jeder beliebigen Temperatur wieder aufzuheben und das Iodin mit allen seinen Eigenthümlichkeiten ausscheiden. So wird das Oxyd, im concentrirten, wie im verdünnten Zustande, schon durch blose Berührung mit einen weissen Kartenblatte zerlegt, indem sich dieses auf der Stelle mit einer schwarzen Iodinschicht überzieht. Im Zustande seiner grössten Dichtigkeit entzündet das Oxyd Phosphor und Kalium beim blosen Contact.

Bei solchen evidenten Beweisen kann man demnach die Bildung des Iodinoxyds als ausser Zweifel gesetzt, betrachten. Die der iodigen Säure wird sehr einfach und klar hervorgehen aus einer spätern Abhandlung, in welcher ich die iodigsauren Salze abzuhandeln beabsichtige.

Eine Commission, deren Mitglied ich bin, hat die Analyse der Mineralwasser von *Castellamare* unternommen, in Folge meiner Unpässlichkeit ihre Arbeiten indess noch nicht beendigt.

Ich behalte mir das Vergnügen vor, Ihnen die Resul-

Digitized by Google

tate, nach völligem Abschluss unserer Arbeit mitzutheilen, und will vor der Hand blos anmerken, dass deren Zusammensetzung mit derjenigen der Mineralwasser viele Aehnlichkeit besitzt. In jeder Badezeit ist der Zusammenfluss englischer Gäste bei dieser Mineralquelle sehr bedeutend; es möchte daher den Aerzten nicht uninteressant seyn zu erfahren, dass diese Wasser Stickstoff in sehr beträchtlicher Menge enthalten — ein für die Chemie zwar nicht neuer, bis jetzt aber doch nicht eben gewöhnlicher und sehr wichtiger Umstand.

---

8. *Neues eigenthümliches stickstoffhaltiges Princip, im Muskelfleisch aufgefunden,*

von

C h e v r e u l *).

Herr *Chevreul* hat der Akademie der Wissenschaften in ihrer Sitzung am 27. Jul. d. J. angezeigt, dass er aus dem wässerigen Extracte von Muskelfleisch einen unmittelbaren Grundstoff ausgezogen habe, den er als neu betrachtet und mit den Namen *Creatin* zu bezeichnen vorschlägt.

Die Haupteigenschaften, die er an diesem Grundstoff entdeckt hat, sind folgende:

Er ist weiss, geruch- und geschmacklos, und krystallisirt in kleinen Würfeln, welche, wie beim Kochsalze, sich trichterförmig zu gruppiren pflegen. Er wirkt weder auf Lackmus noch Veilchensaft, ist im Alkohol unlöslich, aber löslich im Wasser und in Schwefelsäure. In der Hitze wandelt sich die Säure damit in gelbes Bitter um.

In der Hitze zersetzt sich dieser Körper und liefert dabei ammoniakalische Producte und einen Geruch nach Blausäure.

Man erhält dieses Princip aus dem wässerigen Fleischextracte, durch Behandlung mit Alkohol, wovon die Salze

*) Aus dem *Journ. de Chim. méd.* etc. Septbr. 1832. S. 548. übersetzt vom Herausgeber.

Digitized by Google

und das Osmazom aufgelöst werden. Es bleibt mit einer extractiven Substanz gemengt zurück, von welcher man es durch Kryrtallisation abscheidet.

Nach Herrn *Chevreul* ist dieses Princip nur in sehr geringer Quantität im Fleische vorhanden; obwohl an sich geschmacklos, scheint es dennoch dem Fleischextract einen süssen und zuckerigen Geschmack zu ertheilen.

---

9. *Resultate der Versuche über das Blut*, von *Rayer* und *Young* *).

(Auszug der *Gazette médicale.*)

I. *Prüfung der Versuche Hermann's über das cholerische und das nicht cholerische Blut.*

Aus den Versuchen der Herren *Rayer* und *Young* geht hervor:

1) Dass im Widerspruche mit *Hermann's* Behauptung, das Serum von dem Blut eines gesunden Menschen alkalisch reagirt, wie man längst wusste, und dass der Blutkuchen keine freie Säure enthält, wie *Hermann* angenommen hat.

2) Dass das Serum des cholerischen Blutes minder alkalisch reagirt, als das eines gesunden Menschen und dass der Blutkuchen keine freie Säure enthält;

3) Dass die Verschiedenheit des nicht cholerischen und cholerischen Blutes folglich nicht herrührt von einem geringern Gehalte freier Säure in diesem letztern.

4) Dass die Farbe, welche Lackmus mit Blut gemischt annimmt, *weinroth*, aber nicht *rein roth*, ist und vom Vorhandenseyn in der Tinctur suspendirten oder aufgelösten Blutfarbestoffs, aber *nicht von der Wirkung einer Säure*, herrührt;

*) Aus dem *Journ. de Chim. méd.* etc. Septbr. 1832. S. 543—547 übersetzt vom Herausgeber.

Digitized by Google

5) Dass endlich der Blutkuchen vom Lackmus geröthet wird, während ihn das Wasser nicht röthet; und dass dieser Umstand herrührt von dem Vorhandenseyn eines kohlensauren Alkalis im Lackmus, wodurch die Röthe des Blutfarbestoffs, in Masse, wie im suspendirten Zustand, erhöht wird.

II. *Untersuchung des Bluts in Hinsicht auf dessen Fähigkeit, sich mit dem Sauerstoffe der Luft zu verbinden.*

Herr *Rayer* hat in Verbindung mit Herrn *James Young* noch eine andere Reihe von Versuchen unternommen, in der Absicht, die Veränderungen zu erforschen, welche das Blut der Cholerakranken erlitten hat, dessen auffallendstes Kennzeichen die *geringe Fähigkeit an der Luft sich zu röthen* ist.

Um den Grund dieser beachtungswerthen Verschiedenheit zu ermitteln, haben die Verfasser zunächst ihre Aufmerksamkeit auf solches Blut gerichtet, welches von an anderen Krankheiten leidenden Personen herrührte, um die der Oxydation dieser Flüssigkeit am meisten günstigen Bedingungen und Umstände zu bestimmen.

Nachdem sie mit Sorgfalt die freiwillige Gerinnung und die Wirkung der Luft und des Serums auf den Farbestoff des nicht cholerischen Blutes studirt hatten, beschäftigten sie sich auf experimentellem Wege mit der Untersuchung, ob alle Bestandtheile des Serums zur Oxydation des Blutes von Nöthen seyen. Zu diesem Endzwecke setzten sie schwarze Blutkuchen mit reinem Wasser, mit einer Lösung von Eiweiss und mit einer Lösung der verschiedenen im Blute vorhandenen Alkalisalze in Berührung.

Die Resultate der von diesen beiden Aerzten angestellten Versuche waren folgende:

1) Das Blutserum hindert den Blutkuchen, welchen es umgiebt, nicht, sich zu röthen oder zu oxydiren, wenn die Dicke der Flüssigkeitsschicht wenig beträchtlich ist; die Oxydation findet aber nicht mehr deutlich Statt, wenn die Tiefe dieser Schicht mehrere Zolle beträgt.

2) Bei der Prüfung, ob das Serum zum Rothwerden

Digitized by Google

des Bluts an der Luft nothwendig sey, beobachteten sie: dass Blutkuchen, welcher so viel wie möglich durch Fliesspapier seiner Feuchtigkeit beraubt worden, minder stark geröthet wurde, als ein anderer unberührter Theil desselben; dass mit Wasser gut ausgewaschene Stücke des Blutkuchens sich nicht so stark röthen, als andere unberührte; dass dieselben wiederholt mit Serum befeuchteten Stücke röther wurden, aber immer noch weniger, als die unberührten; dass die hervorspringenden Stücke eines zerrissenen Blutkuchens, durch das Ausfliessen ihres Serums und durch Austrocknen an der Luft, viel dunkeler werden, selbst dann, wenn diese Austrocknung nicht sehr bedeutend ist.

3) Das Wasser röthet den hineingelegten Blutkuchen nicht merklich, die Dicke der Flüssigkeitsschicht sey, welche sie wolle.

4) Der Eiweissstoff besitzt an und für sich nicht die Eigenschaft, die Einwirkung der Luft auf das Blut zu begünstigen, aber es stört dieselbe auch nicht; denn ein aus Wasser, Eiweiss und Salzen künstlich bereitetes Serum vertrug sich mit dem Blute mindestens eben so gut, als ein gleiches Volum von Wasser und Salzen.

5) Alle alkalischen Salze der erstern Abtheilungen, so wie die ammoniakalischen Salze, besitzen in ihrer wässerigen Lösung zunächst an und für sich die Eigenschaft, das Blut zu röthen, und gestatten überdiess die Röthung des Blutfarbestoffs an der Luft durch die mehr oder weniger beträchtlichen Schichten des Wassers hindurch, in welchem sie aufgelöst sind.

6) Unter den unmittelbaren organischen Grundstoffen besitzen der Zucker und der Harnstoff die nämliche Eigenschaft.

7) Unter den thierischen Flüssigkeiten besitzen die am stärksten mit salzigen Bestandtheilen überladenen (als Blutwasser, seröse Flüssigkeiten, Harn) dieselbe Eigenschaft.

8) Werden zu jenen Flüssigkeiten noch Salze hinzugesetzt so wird diese Eigenschaft noch erhöht.

Digitized by Google

9) Der durch Salze geröthete Blutfarbestoff nimmt bei seiner Aussetzung an die Luft eine zinnoberrothe Färbung (*teinte vermeille*) an.

10) Aus der Zusammenstellung dieser letzteren Resultate mit den vorhergehenden glauben die Verfasser schliessen zu dürfen, dass das Vorhandenseyn salziger Substanzen im Serum des Bluts eine nothwendige Bedingung zur Oxydationsfähigkeit desselben sey und folglich auch zur Hervorrufung der chemischen Erscheinungen der Respiration.

Immer bleibt noch übrig, die eigenthümliche Wirkung der Salze bei der Hämatose, welche durch die Versuche des Herrn *Rayer* und *Young* bewiesen zu werden scheint, in genügender Weise zu erklären.

Die eben genannten Verfasser gehen hierauf zur Untersuchung des cholerischen Bluts über, mit welchem sie dieselben Versuche, wie mit dem nicht cholerischen anstellten, und geben davon folgende Uebersicht des Resultate:

1) Das cholerische Blut röthet sich nur wenig an der Luft.

2) Es röthet sich minder in seinem Serum, als das nicht cholerische.

3) Das Serum desselben röthet den Kuchen des nicht cholerischen Blutes weniger, als vom gewöhnlichen Blutwasser geschieht.

4) Die Salze begünstigen uud beleben dessen Färbung an der Luft.

5) Es behält viel länger als das nicht cholerische Blut die Eigenschaft, durch die Salze geröthet zu werden.

6) Es enthält, wie schon durch die von verschiedenen Chemikern veranstalteten Zerlegungen bewiesen worden, weniger Serum und weniger Salze, als das nicht cholerische Blut, und ist, den Herrn *Rayer* und *Young* zufolge, ebendadurch weniger oxydationsfähig.

7) Endlich geht es, weil es weniger wasserhaltig ist, viel langsamer in Fäulniss über, als das gewöhnliche Blut.

Digitized by Google

III. *Vergleichende Versuche mit cholerischem und mit nicht cholerischem Blut an Thieren.*

Nachdem die Verfasser die Modificationen untersucht hatten, welche das Blut bei den Cholerakranken erleidet, gingen sie zu einer neuen Reihe von Versuchen mit Kaninchen über, um sich zu überzeugen, ob das Cholerablut ein giftiges Princip enthalte, und ob es, durch Einspritzung in die Venen und in das Zellgewebe unter der Haut, zur Entwicklung der Cholera Veranlassung geben könne. Ohne die verschiedenen Versuche, welche in dieser Hinsicht von ihnen unternommen wurden, ausführlich zu berichten, begnügen wir uns mit Hervorhebung der nachfolgenden Hauptresultate:

1) Die Einspritzung des cholerischen Bluts in die Iugularvene, in das Zellgewebe, in das Bauchfell und in den Magen verschiedener Kaninchen brachte bei keinem einzigen derselben der Cholera ähnliche Erscheinungen, noch analoge krankhafte Veränderungen, wie man sie gewöhnlich bei an dieser Krankheit verstorbenen Menschen zu finden pflegt, hervor.

2) Wenn nach der Einspritzung des Cholerabluts in die Venen der Tod rascher erfolgt, so scheint diese Wirkung jedoch nur von den physikalischen Eigenschaften des dickern und minder flüssigen Blutes herzurühren, indem die Einspritzungen mit cholerischem und mit nicht cholerischem Blut in das Zellgewebe nicht merklich verschiedene Resultate gewährten.

3) Wurde Blut von Leichen, es mochte von Cholerakranken herrühren oder nicht, in das Zellgewebe oder in die Bauchhöhle eingespritzt, so erfolgte der Tod nach Verlauf einiger Tage, ohne dass derselbe aus einer oder mehreren Verletzungen der Eingeweide sich hätte erklären lassen.

4) Einspritzungen von cholerischem oder nicht cholerischem Blut in den Magen folgten keine auffallenden Erscheinungen.

Digitized by Google

10. *Ueber das Kreosot, ein neues Product der trockenen Destillation organischer Körper,*

vom

Dr. *Reichenbach* zu Blansko *).

Bei der Versammlung der Naturforscher in Wien wurde die physikalisch-chemische Section durch einen Vortrag von meiner Seite eröffnet, in welcher ich derselben ein neues Product der trocknen Destillation organischer Körper vorlegte, das durch seine interessanten Eigenschaften sehr merkwürdig zu werden verspricht. Hiervon vorläufig nur gegenwärtige kurze Notiz.

Die neue Substanz ist eine wasserhelle Flüssigkeit, ölartig, von einem so starken Lichtzerstreuungsvermögen, dass sie im Glase wie Kohlensulphurid irisirt. Sie siedet bei 203° C. lässt sich unverändert überdestilliren, hat 1,04 specifisches Gewicht, und einen äusserst brennnenden süsslichen Geschmack, wobei sie sogleich die Zunge beschädigt. Ihre Wirkungen auf die Haut sind so heftig, dass sie nach Verfluss weniger Secunden Schmerz und innerhalb einer Minute Versenkung der Haut hervorbringt, die sich nachher ohne Entzündung abschuppt. Sie tödtet in geringer Menge kleine Thiere, und macht, in Wasser zu 0,01 gelöst, Fische und Pflanzen sterben. Sie ist das mumificirende Princip des Holzessigs; denn Fleisch in die Wasserlösung desselben gebracht, fault nicht mehr, sondern trocknet mitten in der Sonnenwärme, und wird fest; Fische eben so. Es ist nicht zu zweifeln, dass sie medicinelle Anwendung finden wird, da sie auf den Organismus so kräftig einwirkt, und nicht blos das fleischerhaltende Princip des Rauches, sondern auch das der *aqua empyreumatica* seyn muss, dessen auffallende Heilwirkungen durch *Runge* bei der Hamburger Naturforscher-Versammlung zur Sprache gebracht wurden,

*) Aus einer brieflichen Mittheilung des Herrn Verfassers an den Herausgeber d. d. *Wien* d. 26. Septbr. 1832.

Digitized by Google

und dessen Prüfung in dieser Hinsicht inzwischen zu Breslau mit überraschendem Erfolge fortgesetzt worden ist. Ich habe ihr, hiervon abgeleitet, den Namen *Kreosot* beigelegt.

Sie verbindet sich mit dem atmosphärischen Sauerstoffe bei gewöhnlicher Temperatur nicht, lässt sich aber am Docht entzünden, und verbrennt dann mit sehr starkem Russ ohne Rückstand. Mit Chlor, Brom, Iod, Phosphor, Selen und Schwefel geht sie Verbindungen ein. Kalium zerlegt sie. Sie löst sich in kalter käuflicher Schwefelsäure ohne Zersetzung. Essigsäure ist ihr eigentliches Lösungsmittel. Salpetersäure zersetzt sie. Sie löst viele krystallisirte Säuren auf und ist der Kohlenstickstoffsäure nahe verwandt. Kali löst sie unter Erwärmung auf, und verbindet sich mit Natron, Kalk, Baryt; auch Kupferoxyd löst sie auf. Sie löst ferner eine Menge Salze trocken auf, z. B. Bleizucker, Zinnsalz, Aetzsublimat u. a. Alkohol, Aether, Essigäther, Kohlensulphurid, Eupion, Steinöl, Terpentinöl, Mandelöl mischen sich damit in jedem Verhältnisse. Fast alle Harze werden kalt aufgelöst. Dagegen wird das Kaoutschuk, das im Eupion so überaus leicht löslich ist, im Kreosot nicht einmal geschwellt, viel weniger gelöst. Lackmus und Curcuma werden nicht afficirt, auch nicht von der Wasserlösung desselben. Letztere fällt nicht Hausenblasenlösung, aber sehr stark Eiweiss. Merkwürdig ist noch eine langsame Fällung von Lösungen des arabischen und Kirsch-Gummi, deren ich gleichfalls Erwähnung gethan habe.

Hoffentlich werden Sie bald eine ausführliche Auseinandersetzung meiner Untersuchungen erhalten können.

Digitized by Google

Fig. 2.

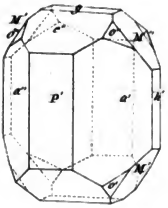


Fig. 4.

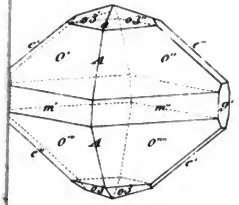
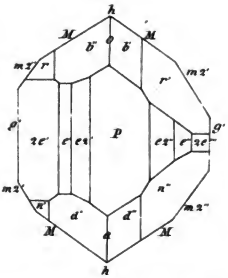


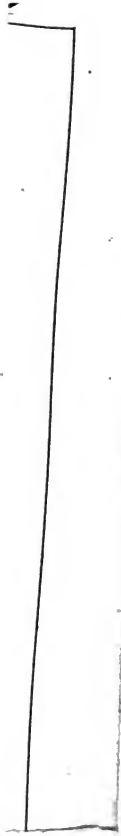
Fig. 6.



G. Sturm sc. Halæ.

Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

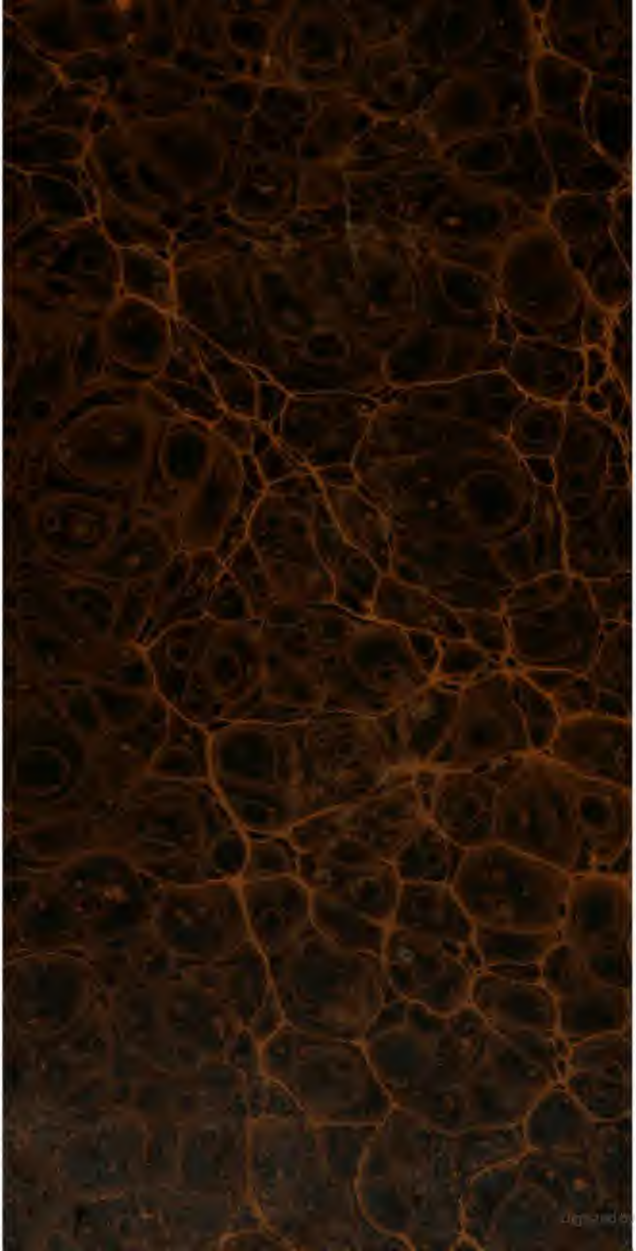
Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google
Daniel F


Digitized by Google